



Title	1, 2, 3-Tri(9-anthryl)benzeneの合成と物性
Author(s)	清水, 和人
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87821
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

1,2,3-Tri(9-anthryl)benzene の合成と物性

Synthesis and Properties of 1,2,3-Tri(9-anthryl)benzene

Kazuto Shimizu

2022

Department of Chemistry, Graduate School of Science,
Osaka University

1,2,3-tris(9-anthryl)benzene の合成と物性

目次

第一章 序論

- 1-1** : 分子内で近接した芳香環を有する化合物
- 1-2** : アセン類を多数近接させた化合物と対面構造
- 1-3** : 多数のアントラセン骨格を密集させた分子群の開拓
- 1-4** : 本論文の内容
- 1-5** : 参考文献

第二章 標的化合物の合成

- 2-1** : シリル基を導入したアントラセン前駆体の利用
- 2-2** : 位置選択的なアントラセン骨格の導入
- 2-3** : まとめ
- 2-4** : 参考文献
- 2-5** : 実験項

第三章 標的化合物の物性

- 3-1** : X線結晶構造解析
- 3-2** : (溶液物性) 紫外・可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトル
- 3-3** : (溶液物性) 電気化学測定
- 3-4** : 酸化種の電子状態
- 3-5** : まとめ
- 3-6** : 参考文献

第一章：序論

1-1：分子内で近接した芳香環を有する化合物

複数の芳香環を適切な置換基を用いて密に近接させると、空間を介して π 軌道が重なり合い、空間 π 共役と呼ばれる通常の共有結合を介した π 共役系にはない特異な物性を発現する。2つのベンゼン環を互いにパラ位でエチレン架橋した[2.2]パラシクロファンはその代表例であり、近接した芳香環の間に働く相互作用を評価するためのモデル分子として古くから研究が行われてきた¹（図 1-1-1）。

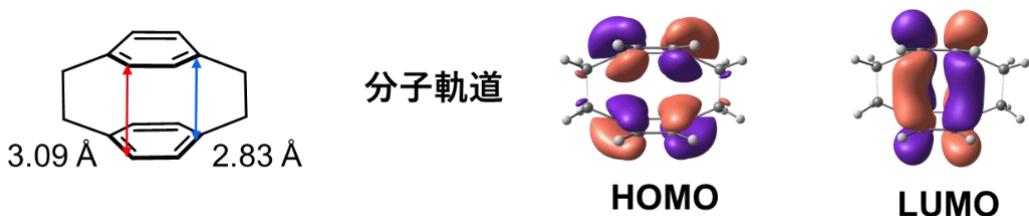


図 1-1-1. [2.2]パラシクロファンとそのフロンティア軌道

複数の芳香環が置換基を用いて密集した際の電子状態の変化を[2.2]パラシクロファン分子を用いて説明する。空間を介した芳香環の相互作用により、フロンティア軌道は分裂し、近接する前のベンゼンと比較して HOMO エネルギーレベルの上昇と LUMO のエネルギーレベル低下により、[2.2]パラシクロファンの HOMO-LUMO 間のエネルギー差が減少する。この電子状態の変化により、中性状態では吸収波長の長波長シフトなどの物性が変化する（図 1-1-2）。

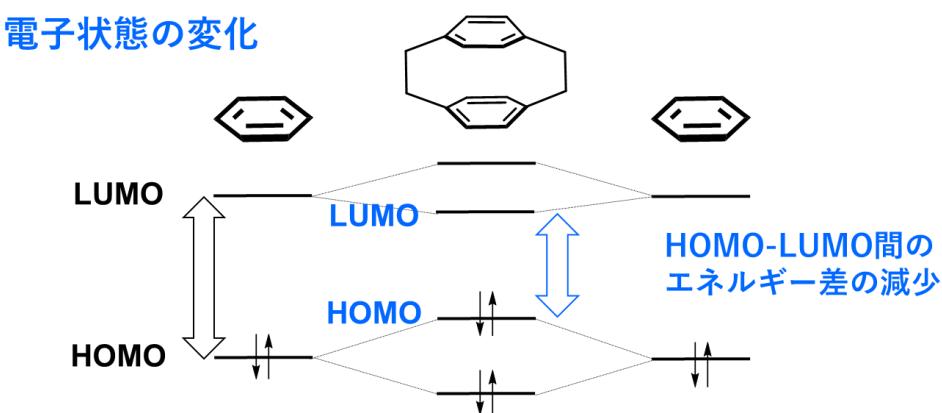


図 1-1-2. 芳香環の近接と電子状態の変化

固体中の芳香環の間の電荷やエネルギーの移動を評価するためには、シクロファン骨格を積層した分子が良いモデルとなる。このような分子では、無数の芳香環が配列した固体状態と比較して、単一の分子内に一定数の芳香環を近接させることで、溶液状態において相互作用可能な範囲を限定し、その過程をより精密に評価できる利点がある。三角先生らは[2.2]パラシクロファン骨格を、新名先生らは[3.3]パラシクロファン骨格²をそれぞれ用いて多積層型のパラシクロファン分子を合成し、環の増加に伴い吸収波長が長波長シフトすること、空間を介してすべての芳香環に電荷や励起エネルギーが非局在化することを報告している（図 1-1-3）。

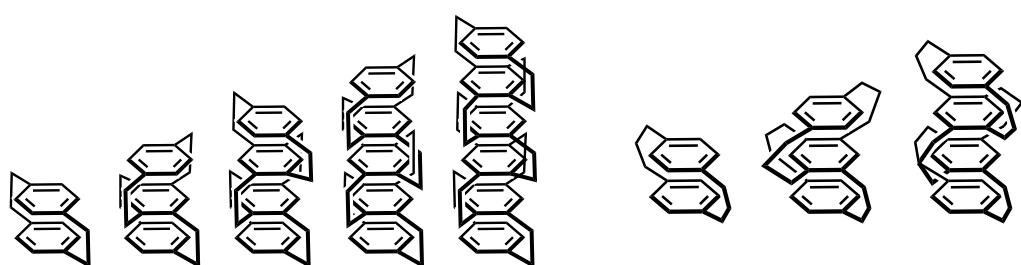


図 1-1-3. 多積層型パラシクロファン

また近年、固体の有機化合物を用いた有機半導体などのデバイス応用に向けて、強い分子間相互作用の発現を目的として、広いπ平面を有する多環芳香族化合物に注目が集まっている。ベンゼンよりも広いπ平面を有する多環芳香族化合物を用いたシクロファン分子に関しては数多く報告がなされているが³、これらの化合物を多数近接させるためには、大きな立体反発により、高い反応の活性化障壁を克服する必要があり、一般に合成が困難であるため、報告例はほとんどない⁴（図 1-1-5）。

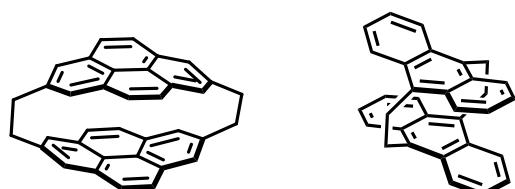


図 1-1-5. 多環芳香族化合物を用いたシクロファン分子

1-2：アセン類を多数近接させた化合物と対面構造

アセン類とは、ベンゼン環を一次元方向に縮環した多環芳香族炭化水素の総称であるが（図 1-2-1）、前駆体（主に酸化物やハロゲン化物）が市販されていて大気中でも安定に取り扱えるアントラセン（anthracene n=3）、テトラセン（tetracene n=4）、ペンタセン（pentacene n=5）およびそれらの誘導体を用いて有機半導体などの有機デバイスへの応用を目的とした研究が盛んに行われている⁵。また、1つの光励起一重項分子から、エネルギー移動によって2つの励起三重項分子を生成する過程は一重項分裂（singlet fission）と呼ばれ、太陽光発電の効率向上につながる重要な光化学過程とされている⁶。アントラセンの結晶で一重項分裂が初めて観測されたこともあり、アセン類を用いた研究も盛んに行われている。

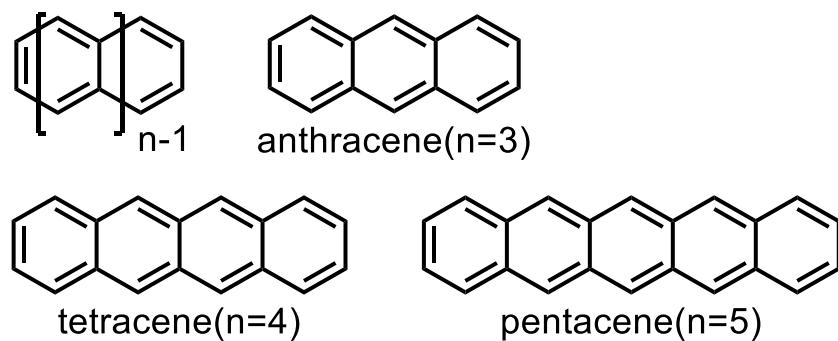


図 1-2-1. アセン類 (n>2)

有機半導体では、固体中で近接した分子間の電荷の移動が、一重項分裂では分子間での励起エネルギーの移動が重要な素過程とされていて、モデル分子を用いて、近接した複数のアセン類の間の電荷や励起エネルギー移動に関する研究は、これらを用いたデバイス応用に向けて極めて重要であると言える。このため、アセン類を用いたシクロファン分子はそのモデルとして適切な骨格とみなすことが出来る。置換基の位置や芳香環の配向まで考慮すると、複数のシクロファン分子が存在するが、以下に代表的なものを示した（図 1-2-2）。ナフタレンを用いたものは、1962 年に R. Knox 教授らによって *anti* 体の合成が報告されている。M. Keeh 教授らは合成法を改良することで *syn* 体の単離に成功し、芳香環の配向の違いによる物性の変化について報告している²。アントラセンを用いたものには、J. H. Golden 教授らによる[2.2](9,10)Anthraphane と三角先生らによる[2.2](1,4)Anthraphane⁷（*syn* 体と *anti* 体）が報告されている。更に大きなアセンとしてペンタセンを用いた *anti*-[2.2](1,4)pentacenophane が F. Bettinger 教授らによって合成され、電子物性が明らかにされた⁸。しかしながら、これらの骨格を更に拡張した多積層型のシクロファン分子を合成するためには多段階の合成経路を経る必要があるため、ベンゼンよりも大きなアセン類を用

いた多積層型の分子を合成し、その物性について報告した報告はない。

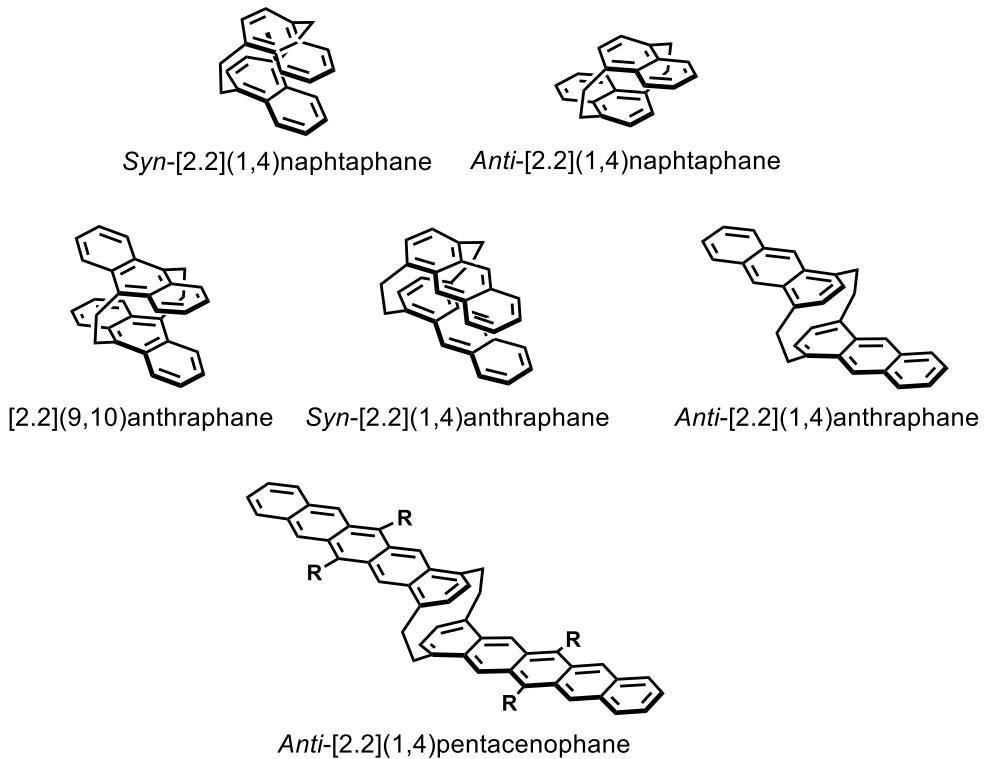


図 1-2-2. ベンゼンよりも大きなアセン類を用いたシクロファン分子

他方、シクロファン類とは異なる手法で複数の芳香環を近接させるアプローチも存在している。スペーサーと呼ばれる分子に複数の芳香環を導入するものであり、芳香環の間の距離スペーサーに依存するが、合成が比較的に容易である利点もあり、多数の報告例がある。分子内で芳香環が互いに向かい合った配向を取ることから「対面構造」とも呼ばれている。例えば、中條先生らは、キサンテン骨格をスペーサー分子として多数の[2.2]パラシクロファンやアントラセン近接させたポリマーを合成し、分子内での励起エネルギーの機構に関して報告している⁹(図 1-2-3)

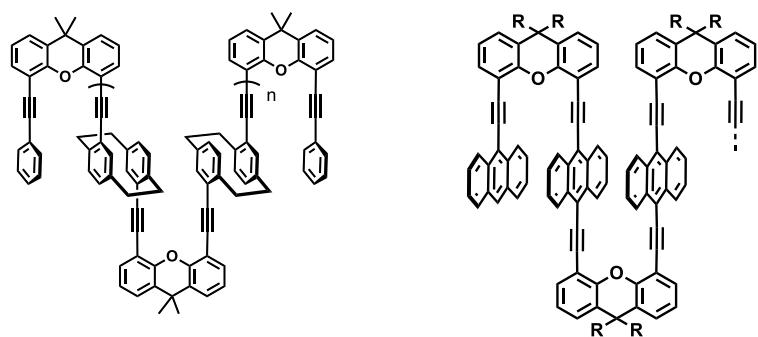


図 1-2-3. キサンテン骨格をスペーサーとした対面構造を持つ化合物

1-3：多数のアントラセン骨格を密集させた分子群の開拓

ここからはアセン類の中でも、ベンゼン環の数が3つの「アントラセン」に着目する(図1-3-1)。アントラセンは、剛直な骨格に起因して高い蛍光量子収率を示し、酸素や熱に対して比較的安定なことに加えて、関連するハロゲン化物なども多く市販されていることからアントラセンを蛍光基として有する分子の合成や発光挙動に関する研究¹⁰はもとより、近年ではOLED(有機発光ダイオード)やOFET(有機電界効果トランジスタ)などの有機デバイスへの応用を目指した研究にもアントラセンが用いられている¹¹。アントラセンの分子軌道に着目すると、HOMOでは、中央の9位と10位の炭素に大きな軌道係数が載っているため、この位置の分子修飾が容易である特徴を有している。

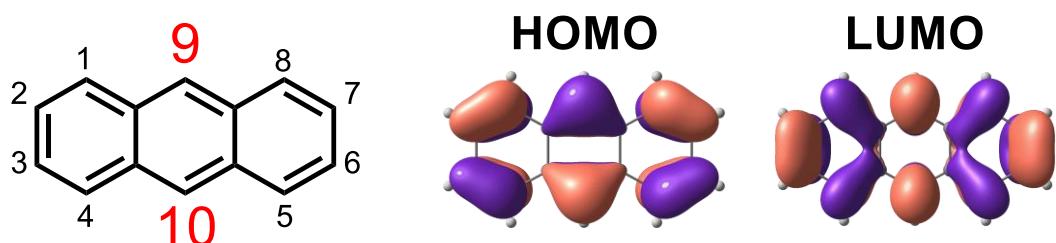


Fig. 1-3-1. アントラセンと分子軌道

固体中や濃厚溶液中において近接した2つのアントラセン間のエキシマー形成による発光挙動、[4+4]光付加環化反応による異性化反応も古くから盛んに研究が行われて来た(図1-3-2)。これらの競合する光化学過程は、適当な置換基によって2つのアントラセンを分子内で近接させた化合物を用いることで溶液中での定量的な測定が可能となり、Laurent教授らは鎖長の異なるアルキル基を用いて、アントラセンのコンフォメーション及びその発光挙動に関する報告をしている¹²。異性化反応の機構に関してはBergmark教授による報告があり¹³、近年ではKertesz教授による量子化学計算を用いた理論研究も報告されている¹⁴。

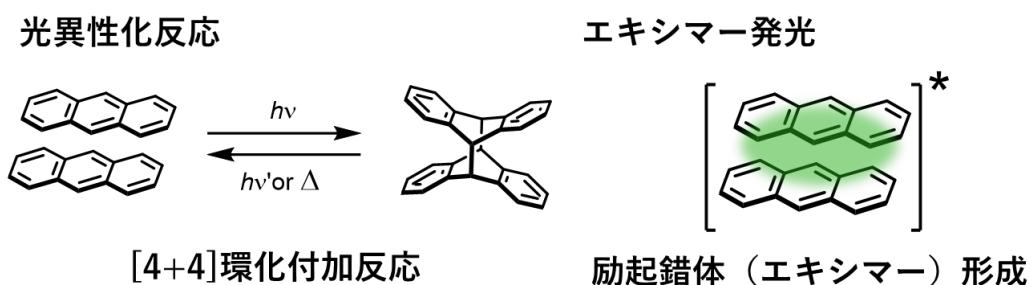


図 1-3-2. 近接したアントラセンの諸物性

本研究室では、多数のアントラセンを用いた新奇 π 電子密集型分子を「 π クラスター分子」と呼称し、アントラセンの高い電子密度と空間 π 共役により発現する物性の解明を目指してきた。これらの分子群に共通する骨格である、1,2-di(9-anthryl)benzene (DAB) (図 1-3-3) はベンゼンをスペーサーとして隣接するオルト位でアントラセンを近接させた対面構造を持つ。分子軌道を用いてその特徴を説明すると、DAB では軌道係数（電子密度）の大きなアントラセンの 9 位に炭素を直接結合し近接させている。空間 π 共役の強さは近接する原子上の電子密度に依存することから、DAB では 2 つのアントラセン間に強い相互作用が働くと期待できる。本研究室では DAB に関して、その基礎物性を報告してきた¹⁵。

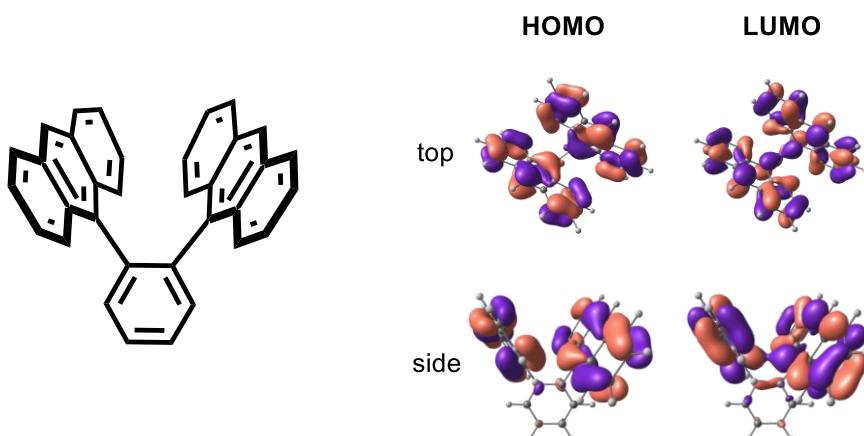


図 1-3-3. 1,2-di(9-anthryl)benzene とそのフロンティア軌道

分子内に複数のアントラセン骨格を有する例として、先に挙げた中條先生らのキサンテン骨格をスペーサー分子に用いた分子³、豊田先生らは 4 つのアントラセンをそれぞれエチニル基によって 1,8 位で連結したアントラセンオリゴマー¹⁶や吉沢先生らによるメタ位に 2 枚のアントラセン骨格を導入したものがある¹⁰ (図 1-3-4)。これらの分子と比較した際にアントラセンの 9 位とベンゼン環を直接結合し、隣接するオルト位で近接させる π クラスター分子は生じるアントラセン間の立体反発によって、高い反応の活性化障壁を克服する必要があるため、収率良く合成することは困難であるとされてきた。

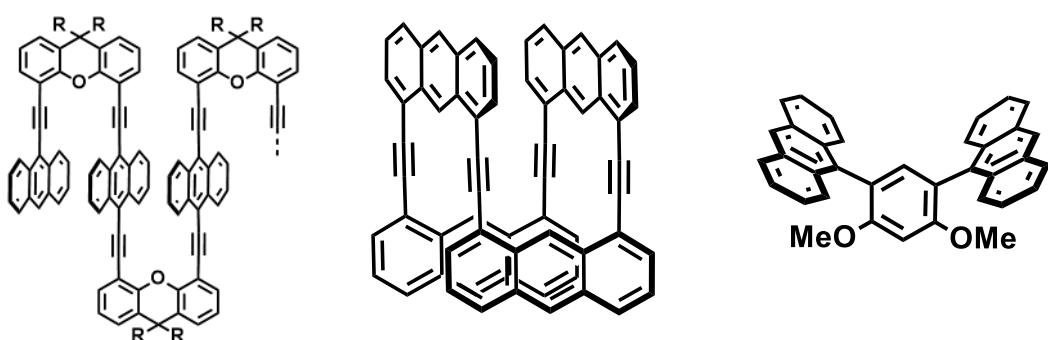


図 1-3-4. 分子内に複数のアントラセン骨格を有する例

1-4 : 本論文の内容

本論文では初めにアントラセン骨格が2枚の化合物**2**の合成收率の向上に取り組み、アントラセン骨格に置換基を導入した前駆体を用いるカップリング反応を開発した。これを用いたアントラセン骨格を3枚に増やした**3a**の合成について述べる。また、比較のためにアントラセン骨格に置換基($n\text{Bu}=n\text{-ブチル基}$)を有する**2b**および**3b**も設計し、その合成に向けた位置選択的なアントラセン骨格の導入を用いた合成法についても述べる(図.1-4-1)。

続く第3章では標的化合物を用いた物性測定では、アントラセン骨格の増加に伴う物性の変化の系統的な解明を目的として、特に酸化種の電子状態に着目して、これらの化合物を酸化して得られた1電子酸化種(ラジカルカチオン種)においてスピンと電荷がアントラセン骨格の間でどのように分布するについて詳細に述べる。

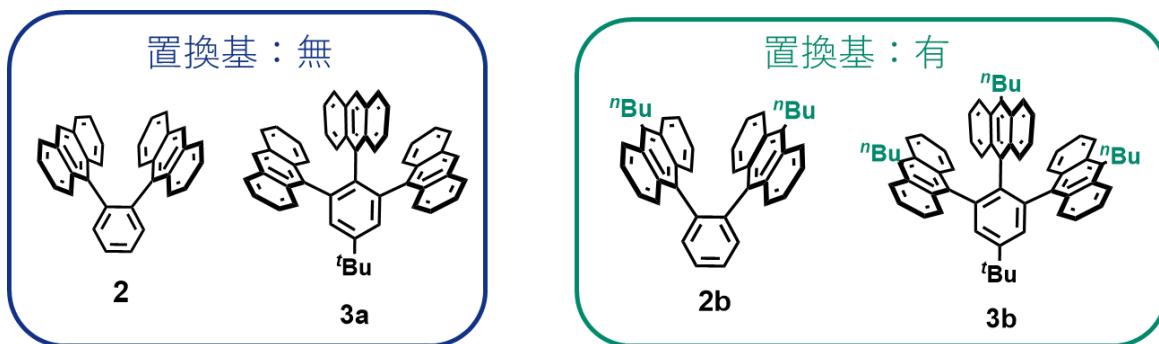


図. 1-4-1. 本論文の標的化合物

1-5 : 参考文献

- (1) *Modern Cyclophane Chemistry*; Gleiter, R., Hopf, H., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2004.
- (2) Shibahara, M.; Watanabe, M.; Iwanaga, T.; Ideta, K.; Shinmyozu, T. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2865–2877.
- (3) Ghasemabadi, P. G.; Yao, T.; Bodwell, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6494–6518.
- (4) Chem, L. A.; Staab, H. A.; Kirrstetter, R. G. H. *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 886–898.
- (5) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028–5048.
- (6) Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6891–6936.
- (7) Ferguson, J.; Sakata, Y.; Misumi, S.; Hayashi, T.; Mataga, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3208–3212

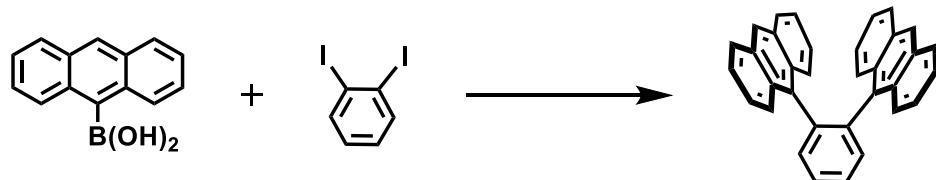
- (8) Bula, R.; Fingerle, M.; Ruff, A.; Speiser, B.; Maichle-Mössmer, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 11647–11650.
- (9) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 346–364.
- (10) Yoshizawa, M.; Klosterman, J. K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1885–1898.
- (11) Klauk, H.; Zschieschang, U.; Weitz, R. T. T.; Meng, H.; Sun, F.; Nunes, G.; Keys, D. E. E.; Fincher, C. R. R.; Xiang, Z. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3882–3887.
- (12) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.-P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248–263
- (13) Bergmark, W. R.; Jones, G.; Reinhardt, T. E.; Halpern, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6665–6673.
- (14) Jezowski, S. R.; Zhu, L.; Wang, Y.; Rice, A. P.; Scott, G. W.; Bardeen, C. J.; Chronister, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7459–7466.
- (15) Nishiuchi, T.; Uno, S. Y.; Hirao, Y.; Kubo, T. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2106–2112.
- (16) Toyota, S.; Goichi, M.; Kotani, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2248–2251.

第二章：標的化合物の合成

2-1：シリル基を導入したアントラセン前駆体の利用

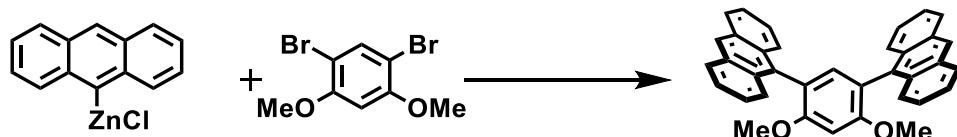
π -クラスター分子の基本骨格である、*o*-1,2-di(9-anthryl)benzene (*o*-DAB) は 2004 年に大須賀教授・岩井教授らによって合成が報告されている¹ (*Scheme 2-1-1* の a)。当研究室では、これを参考に、鈴木カップリングに用いる塩基と溶媒を変更し収率の向上に成功している² (*Scheme 2-1-1* の b)。しかし、その収率も 30%程度に留まり、更にアントラセンを増加させた分子の合成のためには合成法の改良が必要となる。また、収率良くアントラセンの 9 位に芳香環を導入し aryl-anthracene を合成する手法として、吉沢教授らによる Pd 触媒を用いた根岸カップリングの報告がある³ (*Scheme 2-1-2*)。鈴木カップリングと比較した場合に、アントラセンの 9 位と Ph 基の結合を形成する反応として収率が良い点に加えて、プロモアントラセンから系中で直接亜鉛試薬を調整可能である点で有利と判断した。しかし、使用している触媒が高価などの課題があるため、触媒条件の検討も併せて行うこととした。

Scheme 2-1-1: (鈴木カップリング) *o*-1,2-di(9-anthryl)benzene (DAB) の合成



試薬と条件 : (a) $Pd(PPh_3)_4$, Cs_2CO_3 , THF/H₂O, 100 °C, 24 h, 4% (b) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , Toluene/EtOH/H₂O, 110 °C, 24 h, 32%

Scheme 2-1-2: (根岸カップリング) 吉沢教授らによる aryl-anthracene の合成

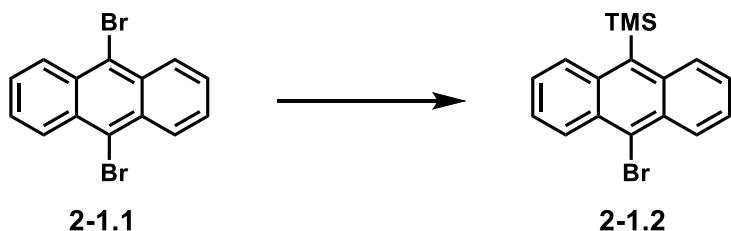


試薬と条件 : $PdCl_2(PhCN)_2$, $BF_4[HP(^3Bu)_3]$, THF, 85 °C, 24 h, 96%

カップリング反応に用いる金属触媒系の検討も含めて、アントラセンの10位にトリメチルシリル基（Trimethylsilyl 基、以下 TMS 基）を導入したアントラセン誘導体の使用を計画した。TMS 基を選択した理由は、導入が比較的に容易であり、導入により *o*-DAB の溶解性を改善し、後処理やカラム精製などにおける操作性の向上を期待したためであり、加えて適当な試薬で切除し無置換のアントラセン骨格に戻すこと（TMS 基を水素原子に変換）ハロゲン化物に変換し、更なる分子修飾への足掛かりになるとも考えたからである。

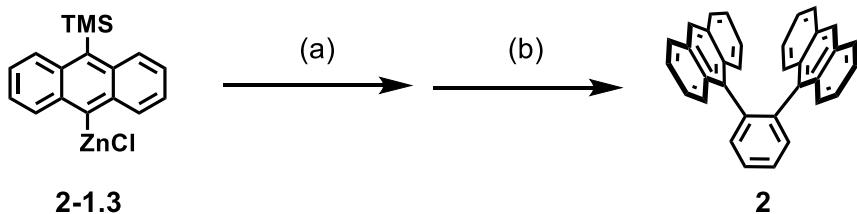
10位に TMS 基を導入したカップリング前駆体は既報⁴に従い、9,10-ジブロモアントラセンから調製した (**Scheme 2-1-3**)。論文中では 9, 10-ビスシリル化を報告していたが、使用する ⁷BuLi の当量を調整することでモノシリル化を達成している。これを根岸カップリングの前駆体とし、Pd(PPh₃)₄ を触媒として使用した根岸カップリングの条件 (**Scheme 2-1-4**) に付したところ、TMS 基の導入により反応混合物の溶解性が向上し、クエンチ後の操作において不溶物の発生は確認されなかった。しかし、シリカゲルを用いたカラム精製を行ったところ、カラム管内で TMS 基が脱離し、無置換の DAB が析出して回収が困難となった。（無置換の DAB の生成は特徴的な黄緑色の蛍光から確認した）アントラセンの 9 位（10 位）に導入された TMS 基はメタノール溶液中で光照射により脱離することが報告されている。根岸カップリングに用いた 9-bromo-10-trimethylsilylanthracene も冷蔵庫内で遮光して保管していたが、時間経過により TMS 基が脱離していた。このように、反応性に富み、シリカゲルのような極めて弱い酸でも曝露により脱離したと考えた。そのため、反応後の粗精製物は、脱離が起きないアルミナを用いたカラムによる生成を試み、副生した 9-トリメチルシリルアントラセンなどの低極性の成分と金属触媒などの原点付近の高極性の成分を可能な限り除去した後、テトラブチルアンモニウムフロリド(TBAF)により脱 TMS 化を行った。TBAF を加えた後に生じた沈殿をろ取しアセトンとメタノールで洗浄して、目的の DAB 骨格を収率 49%と中程度の収率を得た。また、触媒の最適化には嵩高い芳香環同士を根岸カップリングにより結合させる際に良く用いられる Pd 触媒と配位子を用いて検討したが、Pd(PPh₃)₄ を用いた際に収率が最も良く、これを用いた条件を最適とした。

Scheme 2-1-3: TMS 基を導入したカップリング前駆体の合成



試薬と条件 : (1) ⁷BuLi, THF, -78 °C, 1 h (2) TMSCl, THF, r.t., 2h 92%

Scheme2-1-4: TMS 基を利用した二段階の DAB の合成

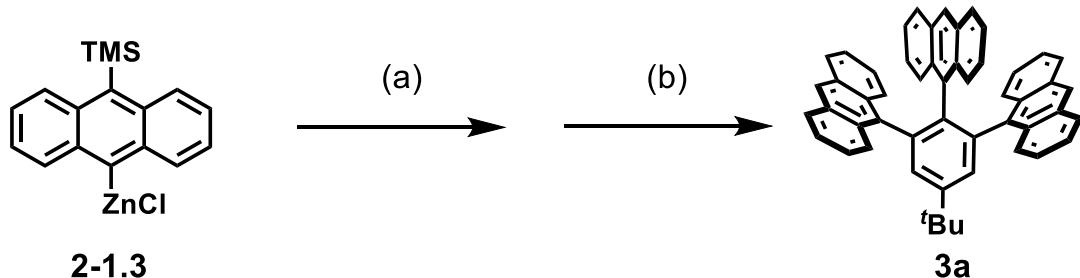


試薬と条件 : (a) 1,2-diiodobenzene, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, 65°C , 24 h

(b) TBAF 0°C to r.t., 12 h, 49% (2steps)

上記で開発した 10 位に TMS 基を導入したアントラセン誘導体を用いた根岸カップリングを 3 つのアントラセン骨格を有する **3** の合成に適用することにした (**Scheme2-1-5**)。溶解性の確保を目的として中心のフェニル基に *t*-ブチル基を導入した 1,2,3-triiodo-5-*tert*-butylbenzene を用いている。結果として TMS 基の切除を含めた 2 段階で 9% と比較的に短ステップ (2 段階) の合成としては良好な収率で標的分子を得た。無置換のアントラセンを用いた根岸カップリングを同様の条件で行うと、収率は 1% にも満たなかったことから、導入するアントラセンが増えるほど TMS 基を導入が有効であると言える。

Scheme2-1-5: TMS 基を利用した二段階の TAB の合成



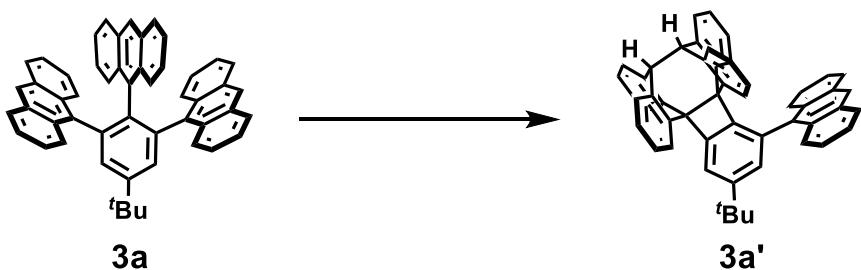
試薬と条件 : (a) 1,2,3-triiodo-5-*tert*-butylbenzene, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, 65°C , 72 h

(b) TBAF, THF, 0°C to r.t., 9%

3a の反応性 (光異性化反応)

2 枚体(**2a**)では、光照射によって室温・溶液中でも光異性化反応が進行し、アントラセン骨格間で結合を形成する。アントラセン骨格が 3 枚の化合物でも異性化が進行するのか、反応性を調べることにした。光源として白色 LED 光 (波長 365 nm) を用いて、窒素雰囲気下で反応効率の向上を目的として試験管中で反応を行い、10 分間の光を照射した後、光異性体 **3a'** を定量的に得た (**Scheme.2-1-6**)。

Scheme 2-1-6: 光異性化反応

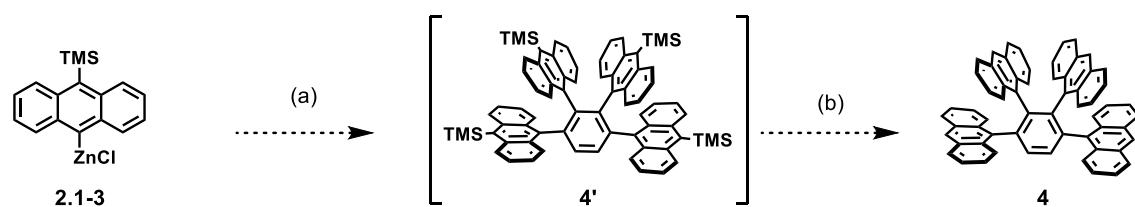


試薬と条件 : LED-Light (365 nm), CH₂Cl₂, r.t., 10 min, quant.

更にアントラセンを増加させた分子の合成検討

ここまででは、アントラセン骨格を 3 つまで導入した化合物の TMS 基を利用した合成について述べた。導入するアントラセン骨格の枚数が増えるほど、TMS 基を導入したアントラセン前駆体の利用が有利であることが分かった。そこで、更に導入するアントラセン骨格を増加させた化合物の合成に取り組むことにした。具体的には 1,2,3,4-tetraiodobenzene を使用して、15 当量の亜鉛試薬との Pd 触媒を用いた根岸カップリングを行った。しかしながら、脱 TMS 化を行った後でも、目的の化合物の生成は確認されなかった。収率良く反応が進行してきた TMS 基を導入したアントラセン前駆体を利用して合成を目指したが、更に立体的に込み入った化合物は得られなかった (**Scheme 2-1-7**)。

Scheme 2-1-7: 4 つのアントラセン骨格を導入した化合物の合成検討



試薬と条件 : (a) 1,2,3,4-tetraiodobenzene, Pd(PPh₃)₄, THF, 75 °C, 72 h

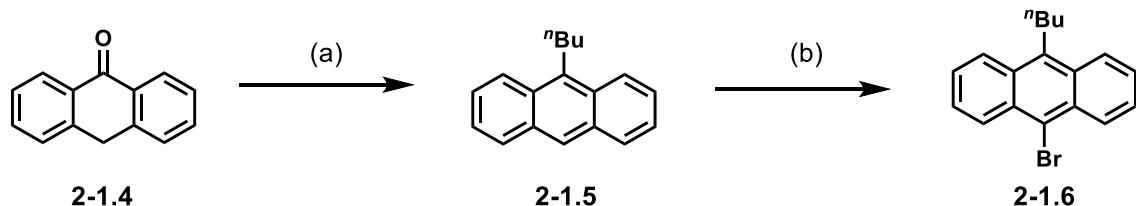
(b) TBAF, THF, 0 °C to r.t.

アントラセン骨格に置換基を導入した化合物の合成

物性測定における比較のため（詳細は後述）にアントラセン骨格に置換基を導入した化合物の合成も行った。置換基として、ノルマルブチル（*n*-ブチル、C₄H₉）基を選択した。これは、目的化合物の溶解性を確保しながら光異性化反応を抑制するためであり、アントラセン

骨格への電子的な影響を抑えるために sp^3 混成のアルキル鎖を選択した。根岸カップリングの前駆体となる 10-*n*-ブチル-9-ブロモアントラセンは既報に従いアントロンを出発原料として 2段階の反応で調製した (*Scheme 2-1-8*)。

Scheme 2-1-8: 10-*n*-ブチル-9-ブロモアントラセンの調製

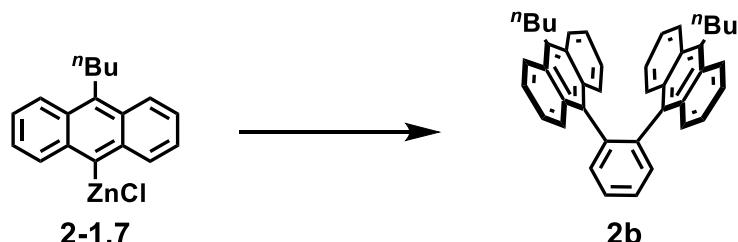


試薬と条件 : (a) *n*-butyl magnesium bromide, Ether, 35 °C, 3 h, 50%

(b) NBS, CHCl₃, 0 °C to r.t., 90%

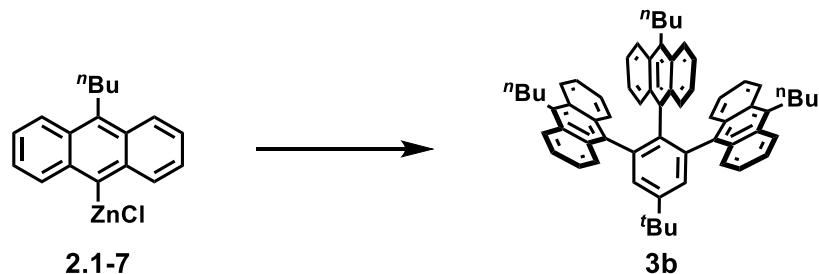
アントラセン骨格が 2 枚の化合物の合成ではこれまでと同様の条件に付したところ、収率 26%で得られた (*Scheme 2-1-9*)。他方、アントラセン骨格が 3 枚の化合物では収率が 1 %未満と大幅に減少し、反応副生物との分離が難しく新たな合成手法の検討が必要となった。収率低下の原因として、TMS 基を導入した前駆体と比較して、中央の Ph 基との反応が遅く、その間に亜鉛試薬が失活していると推察した (*Scheme 2-1-10*)。

Scheme 2-1-9: *n*-butyl-dimmer の合成



試薬と条件 : (a) 1,2-diiodobenzene, Pd(PPh₃)₄, THF, 65 °C, 12 h, 26%

Scheme 2-1-10: *n*-butyl-trimer の合成



試薬と条件 : (a) 1,2,3-triiodo-5-*tert*-butylbenzene, Pd(PPh₃)₄, THF, 65 °C, 72 h <<1%

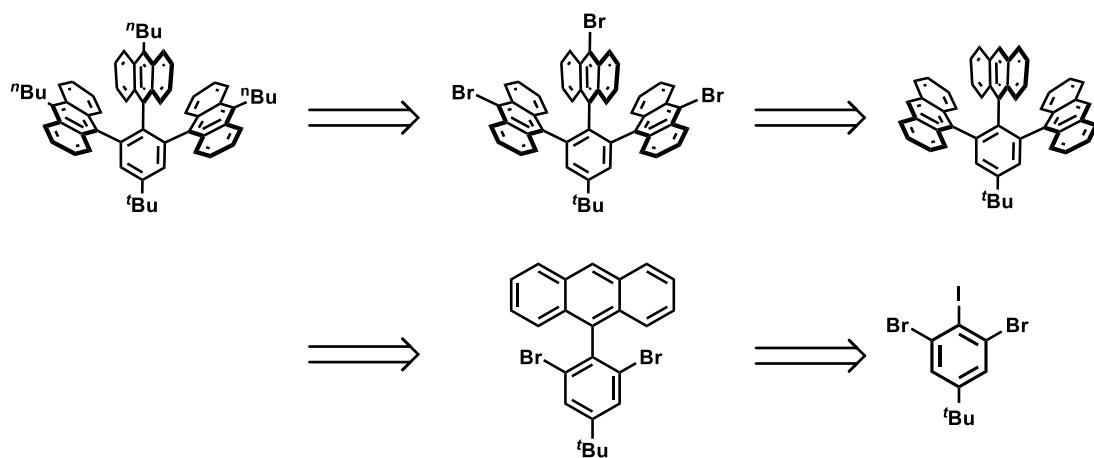
クロスカップリング反応まとめ

ここまでではクロスカップリング反応を用いた標的化合物の合成検討について述べた。10位にトリメチルシリル(TMS)基を導入したアントラセン前駆体を用いた根岸カップリングにより、短いステップで効率良くアントラセン骨格を導入する合成を開発した。現在のところTMS基の効果については明らかではないが、異なる置換基(*n*-ブチル)では収率が減少しており、置換基の電子的效果だけでなく立体的な効果が影響している可能性がある。一方、クロスカップリング反応だけでは3つのアントラセン骨格を導入した化合物の合成が限界であり、更にアントラセン骨格を増やした化合物の基盤に向けては、合成法の改良が必要である。

2-2: 位置選択性アントラセン骨格の導入

これまでクロスカップリング反応を利用した標的化合物の合成について述べた。アントラセンに導入する置換基の有無や種類によって収率が大きく変化し、4つ以上のアントラセン骨格の導入には厳しいことが分かった。3つ以上のアントラセン骨格を導入する際の収率の低下の原因として、現行のクロスカップリング反応では、アントラセン骨格を導入する位置を制御できない点が挙げられるが、それを克服して位置選択性アントラセン骨格の導入が実現すれば、収率の改善が達成されると考えた。そこで以下の逆合成解析を企画した(**Scheme 2-2-1**)。初めに位置選択性アントラセン骨格を中心、続いて両サイドに導入して骨格間に生じる立体反発を避けることで収率の向上を目指した。加えて、アントラセン骨格の9位へのアルキル基(ブチル基)の導入も同時に検討し、共通する母骨格からの誘導を目指した。この検討を応用すれば、使用する中央Ph基を変更することで、更に導入するアントラセンを増やした化合物の合成も期待できる。

Scheme 2-2-1: (逆合成解析) 位置選択性アントラセン骨格の導入



クロスカップリング反応によるアントラセン骨格の導入（等量の調節）

始めに鈴木カップリングを利用したヨウ素選択性的な反応により、中央へのアントラセン骨格の導入を試みた。ヨウ素と臭素の反応性の違いを利用して、使用するボロン酸の当量などの反応条件を調整することでヨウ素のみとの選択性的な反応を実現した鈴木カップリングの報告例はあるが、本系では期待した結果は得られなかった (**Scheme 2-2-1**)。この際の検討ではボロン酸エステルの調製や精製が容易であった為、*n*-ブチル基を導入したアントラセン前駆体を使用し質量分析 (M.S.) による分析を行ったが、目的化合物の質量パターンは検出されなかった (N.D.=Not Detected)。より、高活性な根岸カップリングも亜鉛試薬の当量を調節して行ったが、同様の結果であった。以上より、当量を調節したクロスカップリング反応による位置選択性的なアントラセン骨格の導入は困難であると判断した。

Scheme 2-2-1: クロスカップリング反応を利用した位置選択性的な導入の検討

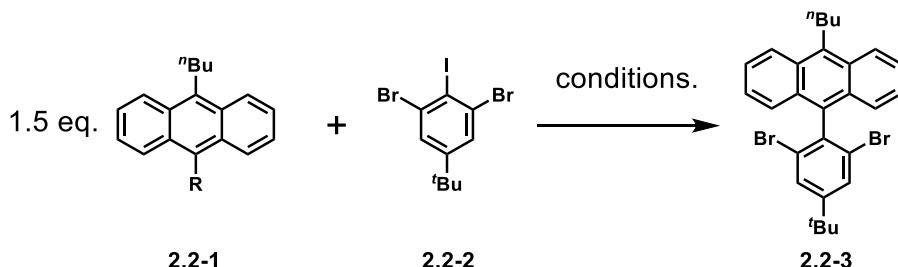


Table 2-2-1: 検討した条件

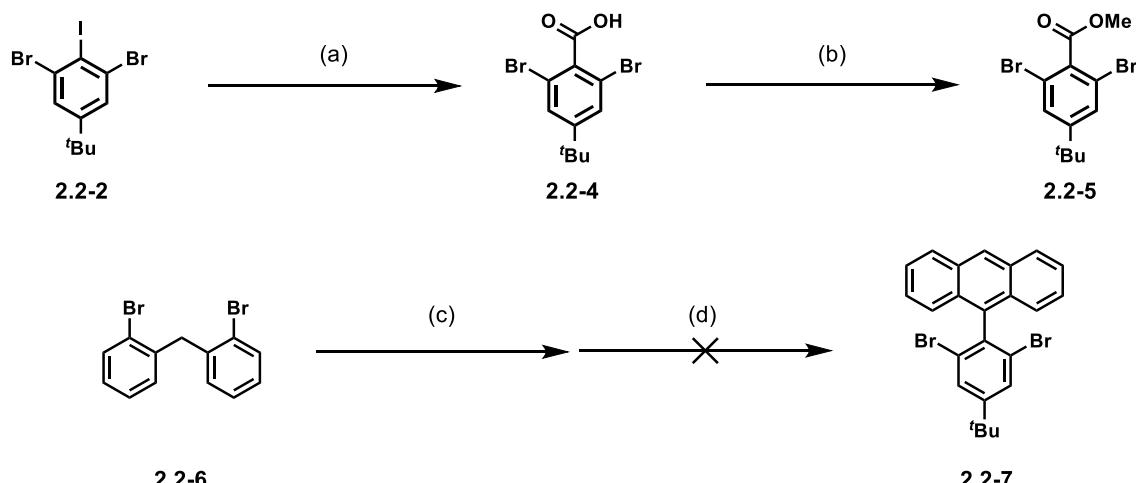
Entry	R	Catalyst / Ligand / Base	Solvent / Temperature / Time	Result (MS)
1	B(pin)	0.1 eq. Pd(PPh ₃) ₄ 3.0 eq. K ₂ CO ₃	Toluene/EtOH/H ₂ O 90 °C / 12 h	N.D.
2	B(pin)	0.1 eq. Pd(dba) ₂ 0.1 eq. Sphos 3.0 eq. K ₂ CO ₃	Toluene /100 °C / 12 h	N.D.
3	ZnCl	0.1 eq. Pd(PPh ₃) ₄	THF /65 °C / 12 h	N.D.

グリニャール試薬を利用したカルボン酸エステルへの付加反応の検討

続いて 2018 年にスイス・バーゼル大学の Supper 教授らにより報告された、カルボン酸エステルへのグリニャール試薬の二重付加、続く酸による脱水を伴う芳香環化によるアントラセン骨格の形成反応を利用することにした⁵ (**Scheme 2-2-2**)。前回のクロスカップリング反応での検討に用いたものと同じ出発原料を使用して、イソプロピルマグネシウムクロリドによりヨウ素を選択的にメタル化、固体の二酸化酸素（ドライアイス）を加えてクエンチして対応するカルボン酸を中程度の収率で得た。塩基の存在下でヨウ化メチルと反応させてエステル化し、2,2'-ジブロモジフェニルメタンより誘導したグリニャール試薬と反応させ

た。結果は、複雑な混合物を与える。目的分子の生成は確認されなかった。隣接する臭素の立体反発によって、エステルへの2重付加反応が阻害されたことが原因と考えた。

Scheme 2-2-2: エステルへの二重付加を利用したアントラセン骨格の形成の検討

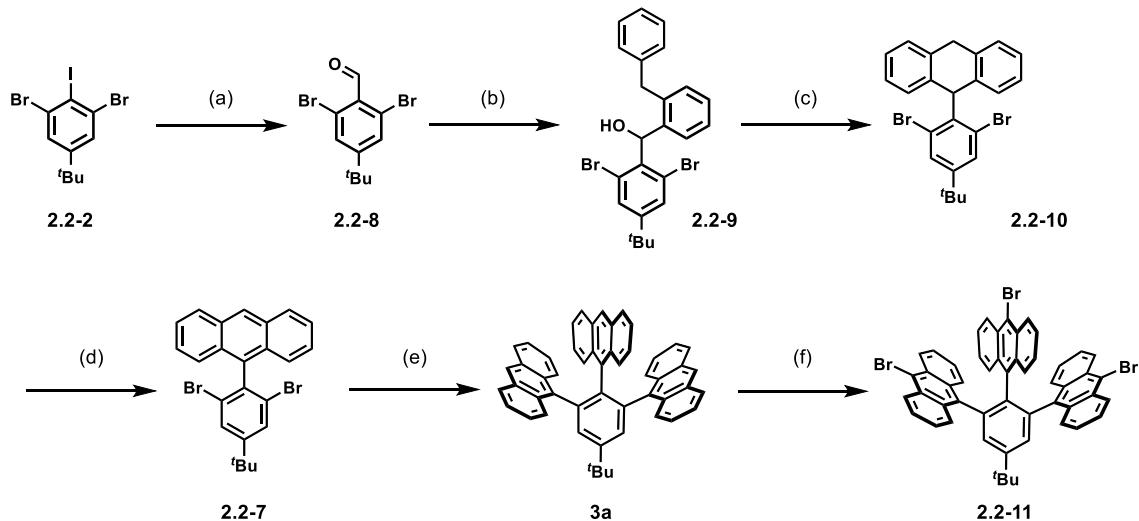


試薬と条件: (a) (a) (i) $^i\text{PrMgCl}$, in THF, -78 °C, 1 h, (ii) $\text{CO}_2(\text{s})$, r.t., 1 h, 55% (b) MeI , K_2CO_3 , DMF, r.t., 2 h, quant. (c) magnesium turne, THF, 50 °C, 1h, (d) 2.2-5 in THF, r.t., THF = tetrahydrofuran, DMF = *N,N*-dimethylformamide

ルイス酸によるフリーデルクラフツ・アルキル化の利用

立体反発の克服のために、付加反応の回数を減らした合成ルートを企画した。2,5-dibromo-(4-*tert*-butyl)iodobenzene からヨウ素を選択的にホルミル化、続いて 2-ベンジルブロモベンゼンより誘導したグリニヤール試薬と反応させて、(2'-ベンジル)ジフェニルメタノール誘導体へと変換した (*Scheme 2-2-3*)。続いて、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を用いた分子内 Fliedel-Crafts 反応によりジヒドロアントラセン骨格を形成し、DDQ を用いた脱水素によりアントラセン骨格へと導いた。カルボン酸エステルの利用と比較して、ステップ数は増加したが、いずれの反応も高収率で進行し、Fliedel-Crafts 反応の以降の精製は、メタノールによる洗浄のみで目的物の鍵中間体を高純度で得た。根岸カップリングにより 3 つのアントラセン骨格を有する TAB を得た。収率は中程度だが、位置選択的なアントラセン骨格の導入により、生じる副生物を抑えられ、精製が容易になる利点がある。最後の NBS (N-ブロモスクシンイミド) による臭素化も良好な収率で進行した。

Scheme 2-2-3: フリーデルクラフツ・アルキル化の利用



試薬と条件 : (a) (i) $^i\text{PrMgCl}$, in THF, -78 °C, 1 h (ii) DMF, r.t., 1 h (b) (2'-benzyl)phenyl magnesium bromide, r.t. then 55 °C, 12 h 90% (in 2 steps) (c) $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , 0 °C then r.t., 95% (d) DDQ, toluene, 110 °C, 98% (e) (9-anthryl) zinc chloride, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, 70 °C, 12 h, 55% (f) NBS, CHCl_3 , 55 °C, quant.

アルキル化の検討

アントラセンの9位（10位）への *n*-ブチル基の導入の検討を以下に示す。芳香族化合物のアルキル化にはグリニヤール試薬と Ni あるいは Pd 触媒を用いた熊田カップリングが一般的であり、モデル反応として *n*-ブチルマグネシウムプロマイド (*n*-BuMgBr) を用いた 9-ブロモアントラセンの *n*-ブチル化を検討した (**Scheme 2-2-4** と **Table 2-2-2**)。Entry 1 では熊田カップリングに汎用される $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、Entry 2 では既報を参考にアセン化合物のアルキル化に優れた Pd-PEPPSI-IPr を触媒に用いたが、目的物の生成は確認されなかった。Entry 3 では、Entry 2 と同じ触媒を使用し、亜鉛試薬 (*n*-BuZnBr) を用いた根岸カップリングに切り替えたところ、標的化合物が 90% と高収率で得られた⁶。加えてこの条件では、触媒の移動により、同一分子内のハロゲンが効率良く反応することが報告されていて、分子内に 3 つの臭素を有する化合物のアルキル (*n*-ブチル) 化に効果的だと判断した。

Scheme 2-2-4: 9-ブロモアントラセンのアルキル (*n*-ブチル) 化の検討

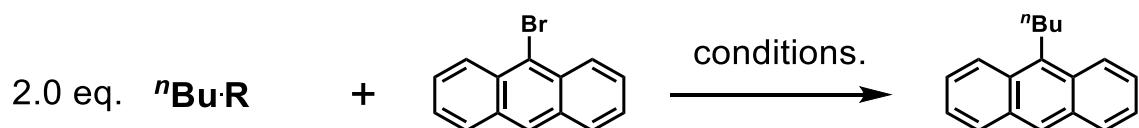


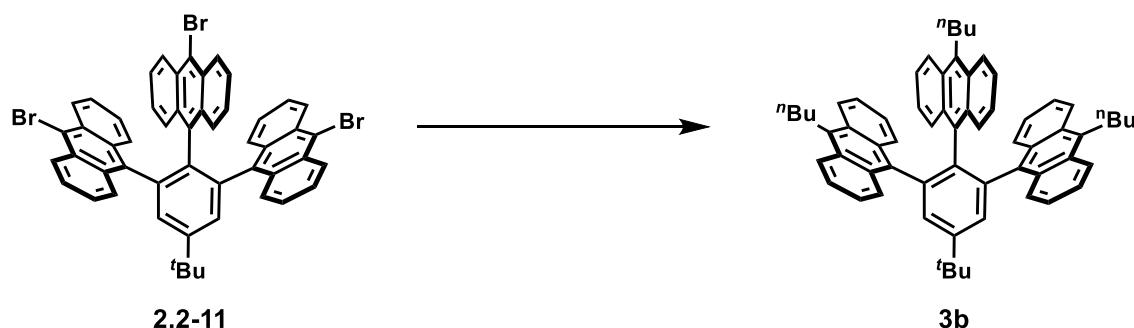
Table 2-2-2: 9-ブロモアントラセンの *n*-ブチル化の条件

Entry	R	Catalyst / Ligand / Base	Solvent / Temperature / Time	Result
1	MgBr	0.05 eq. Ni(dppf)Cl ₂	THF/Et ₂ O /65 °C / 12 h	N.D.
2	MgBr	0.05 eq. PEPPSI-IPr	Dioxane/Et ₂ O /65 °C / 12 h	N.D.
3	ZnBr	0.05 eq. PEPPSI-IPr 2.0 eq. LiBr	THF/DMI /65 °C / 12 h	90%

トリ *n*-ブチル化の詳細

上記の検討から得られた条件を用いて化合物の *n*-ブチル化を行った。結果として 70% と良好な収率で目的の化合物の合成を達成した (**Scheme 2-2-5**)。また転換率も良好であり、精製も通常のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより分離が可能であった。最後はエーテル・メタノールの混合溶媒から再結晶を行い、標的化合物を純度良く得ることに成功した。

Scheme 2-2-5: 9-ブロモアントラセンの η -ブチル化の検討



試薬と条件 : (i) n-Butyl zinc bromide, DMI, 55 °C, 1 h

(ii) PEPPSI-IPr, LiBr, THF, 65 °C, 12 h, 70%

2-3: まとめ

本章の前半では置換基を導入したアントラセン前駆体とクロスカップリングを組み合わせた短段階での標的化合物の合成、後半では位置選択的なアントラセン骨格の導入と続く立体反発を避けたクロスカップリングによる導入を組み合わせた合成法の開発について述べた。前者は生じる副生物との分離操作、後者はステップ数の増加などの課題があるが、必要に応じて両者を使い分けることで更にアントラセン骨格を増加させた化合物の合成への展開が期待される。

2-4: 参考文献

- (1) Yamazaki, I.; Aratani, N.; Akimoto, S.; Yamazaki, T.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7192–7193.
- (2) Nishiuchi, T.; Uno, S.; Hirao, Y.; Kubo, T. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2106–2112.
- (3) Kishi, N.; Li, Z.; Akimoto, S.; Akita, N.; Yoshizawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438–11441.
- (4) Kyushin, S.; Ikarugi, N.; Goto, M.; Hiratsuka, H.; Matsumoto, H. *Organometallics* **1995**, *81*, 1067–1070.
- (5) Fischer, C.; Sparr, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 2436–2440.
- (6) Yamashita, K.-I.; Tsuboi, M.; Asano, M. S.; Sugiura, K.-I. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 170–175.

2-5 : 実験項

本研究では、以下に示す各種測定機器を物性測定に用いた。

¹H-NMR スペクトル; JEOL ECS-400 (400 MHz)

JEOL ECA-500 (500 MHz)

(化学シフト値は特に記載の無い限り、¹H NMR ではテトラメチルシラン(Me₄Si, δ0.00 ppm)を内標準とした値で表記した。)

UV スペクトル; JASCO V-570

電気化学測定; BAS CV-50W

カラムクロマトグラフィーにはシリカゲル (Merck Art. 7734 Kieselgel 60)、硫酸カルシウム入りシリカゲル (Merck Art. 7768 Kieselgel 60 GF-254) とアルミナ (Merck Art. 1097 Alminiumoxid 90 (Aktivitatss fufe II-III)) を使用した。薄層クロマトグラフィー (TLC) にはシリカゲル (Merck Art. 7730 Kieselgel 60 GF-254 plates) を使用した。湿気や空気に対して敏感な化合物を扱う実験は、乾燥済みのガラス器具中で窒素雰囲気下、無水溶媒中で行った。無水THF、無水塩化メチレンは市販のものを用いた（関東化学株式会社製）。無水DMF、無水トルエン、無水アセトニトリルは水素化カルシウムで予備乾燥したものを蒸留した後、モレキュラーシーブス存在下窒素雰囲気化で保管したものを用いた。無水ジエチルエーテルは水酸化カリウムで予備乾燥したものを蒸留した後、モレキュラーシーブ存在下、窒素雰囲気下保管したものを用いた。1.6 M n-ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液は市販のものをそのまま用いた。

9-bromo-10-(trimethylsilyl)anthracene

攪拌子、Y字管、セプタムおよび窒素風船を備えた 200 mL ナス型フラスコに 9,10-ジプロモアントラセン(3.4 g, 10mmol)を加えて内部を窒素置換した後、無水テトラヒドロフラン(THF)70 mL を加えてドライアイスとエタノールを満たした冷浴を用いて冷却した。そこにノルマルブチルリチウムの 1.6M ヘキサン溶液(7.5 mL, 12mmol)をシリングからゆっくりと滴下した。滴下後は、同じ温度で 1 時間攪拌を続け、トリメチルシリルクロリド(TMSCl 3.0 mL, 24mmol)をシリングからゆっくりと加えた。反応容器を冷浴から出して室温に戻して更に 2 時間攪拌した。水を加えてクエンチし、ジエチルエーテルで 3 回抽出、有機層を集めて水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、これをろ別して溶媒を減圧溜去した。得られた残渣をアルミナカラム(ヘキサン)に供して目的の化合物を黄色固体として得た(2.4 g, 7.4mmol, 74%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.51(d, 9.3 Hz, 2H), 8.42(d, 8.7 Hz, 2H), 7.56(t, 2H), 7.47(t, 2H), 0.67(s, 9H) ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 137.7, 137.2, 130.3, 129.2, 128.9, 126.8, 126.5, 124.9, 4.7

Dimer: Di-1,2-(9-anthryl)benzene

攪拌子、Y字管、セプタムおよび窒素風船を備えた 200 mL ナス型フラスコに 9-プロモ-10-トリメチルシリルアントラセン(3.3 g, 10mmol)を加え内部を窒素置換した。そこにシリングを用いて無水 THF 40 mL を加えてドライアイスとエタノールを満たした冷浴を用いて冷却した。そこにノルマルブチルリチウムの 1.6M ヘキサン溶液(6.9 mL, 11mmol)をシリングからゆっくりと滴下した。同じ温度で 1 時間攪拌を続けた後、200 °Cで 2 時間、減圧乾燥させた塩化亜鉛(1.6 g, 12mmol)を無水 THF 16 mL に懸濁させた溶液をシリングからゆっくりと滴下して加えた。更に 1 時間攪拌した後、1,2-ジヨードベンゼン(1.4 g, 0.4mmol)と Pd(PPh₃)₄ (1.2 g, 1.0mmol) を無水 THF 18 mL に懸濁させた溶液をシリングからゆっくりと滴下して加えた。その後、冷浴から出して室温に戻し 65 °Cに昇温して 12 時間攪拌した。室温まで放冷した後、水を加えて反応をクエンチし、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、有機層を集めて水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、これをろ別して溶媒を減圧溜去した。残渣はアルミナカラム (ヘキサン) に供して副生した 9-トリメチルシリルアントラセンなどの低極性の成分と高極性の原点成分を除去した。溶出溶媒を減圧溜去して得られた粗精製物を無水 THF 20 mL に溶かし、氷水で満たした冷浴を用いて冷却しテトラブチルアンモニウムフロリドの 1M THF 溶液(8.0 mL, 8mmol)をシリングからゆっくりと滴下した。滴下後は冷浴から外して室温に戻して 12 時間攪拌した後、生じた沈殿を吸引ろ過し、ジクロロメタンとアセントンで洗浄して目的化合物の白色固体を得た(0.89 g, 2.06mmol, 49%)。

Trimer: Tris-1,2,3-(9-anthryl)-5-*tert*-butylbenzene

攪拌子、Y字管、セプタムおよび窒素風船を備えた 200 mL ナス型フラスコに 9-ブロモ 10-トリメチルシリルアントラセン(5.3 g, 16mmol)を加え内部を窒素置換した。そこにシリンジを用いて無水 THF を 30 mL 加えた後、反応容器をドライアイスとエタノールを満たした冷浴で冷却した。そこにノルマルブチルリチウムの 1.6M のヘキサン溶液(11 mL, 18mmol)をシリンジからゆっくりと滴下した。滴下が完了した後は、同じ温度で 1 時間攪拌を続け、200 °C で 2 時間、減圧乾燥させた塩化亜鉛(2.6 g, 19mmol)を無水 THF 30 mL に懸濁させた溶液をシリンジからゆっくりと加えた。更に 1 時間攪拌した後、1,2,3-トリヨード-5-*tert*-ブチルベンゼン(1.6 g, 3.2mmol)と Pd(PPh₃)₄ (1.9 g, 1.6mmol) を無水 THF 40 mL に懸濁させた溶液をシリンジから加えた。滴下後は冷浴から外して室温に戻した後、65 °Cに昇温して 72 時間攪拌した。室温まで放冷した後、水を加えて反応をクエンチし、ジエチルエーテルで 3 回抽出、有機層を集めて水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、これをろ別して溶媒を溜去した。得られた残渣をアルミナクラム(ヘキサン)に供した。溶出溶媒を減圧溜去して得られた粗精製物を無水 THF 20 mL に溶かし、反応容器を氷水で満たした冷浴で冷却し、テトラブチルアンモニウムフロリドの 1M THF 溶液(16 mL, 16mmol)をシリンジからゆっくりと加えた。滴下後は冷浴から外して室温に戻して 12 時間攪拌した後、水を加えてクエンチした。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、集めた有機層は水と飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、これをろ別して溶媒を溜去した。得られた残渣をシリカゲルカラム(ジクロロメタン: ヘキサン = 1:9, v/v)に供して目的の化合物を黄色固体として得た(0.19 g, 0.29mmol, 9%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13(d, 9.0 Hz, 4H), 8.06(s, 2H), 7.92(d, 8.5 Hz, 6H), 7.86(s, 2H), 7.54(d, 8.5 Hz, 2H), 7.28(s, 1H), 7.13-7.03(m, 10H), 6.75(t, 2H), 6.46(t, 2H), 1.62(s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 150.1, 140.8, 138.3, 136.9, 133.8, 130.8, 130.2, 130.0, 129.6, 129.1, 128.0, 127.8, 127.3, 126.3, 125.8, 124.44, 124.41, 124.39, 123.7, 122.6, 35.3, 31.8.

9-*n*-Butylanthracene

始めにグリニヤール試薬 (*n*-ブチルマグネシウムプロマイド) を以下の手順で調製した。攪拌子、セプタムおよび窒素風船を備えた 300 mL 3 ツロフラスコにマグネシウム片(1.3 g, 53mmol)を加えて内部を脱気した後、ヒートガンを用いて加熱してマグネシウムの活性化を行った。室温まで放冷し、シリンジから *n*-ブチルプロマイド(5.4 mL, 50mmol)の無水ジエチルエーテル溶液 80 mL を少量加えた。しばらく攪拌した後で激しい発熱があり反応の開始を確認した。残りのジエチルエーテル溶液を 30 分かけて滴下した。滴下が完了した後、35 °C に設定したオイルバスで 1 時間加温した。室温まで放冷した後、スパチュラを用いてアントロンの固体を少量ずつ加えた。再び 35 °C に設定したオイルバスで 3 時間攪拌した。室温に戻し 1M の塩酸をゆっくりと加えて反応をクエンチした。反応混合物をジエチルエーテルで抽出し、集めた有機層を水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥

し、これをろ別して溶媒を溜去した。得られた残渣をシリカゲルカラム（ヘキサン）に供して目的の化合物を白色固体として得た(3.4 g, 7.4mmol, 72%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.33(s, 1H), 8.26(d, 8.4 Hz, 2H), 8.00(d, 8.8 Hz, 2H), 7.52-7.43(m, 4H), 3.61(t, 2H), 1.85-1.77(m, 2H), 1.63-1.54(m, 2H), 1.03(t, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 135.6, 131.8, 129.7, 129.3, 125.6, 125.4, 124.9, 124.6, 33.7, 27.9, 23.6, 14.2.

10-n-Butyl-9-bromoanthracene

攪拌子と塩化カルシウム管を備えた 100 mL ナス型フラスコに 9-n-ブチルアントラセン(1.0 g, 4.3 mmol)を加え、クロロホルム 20 mL を加えて溶解させた。反応容器を氷水で満たした冷浴で冷却し、N-ブロモスクシンイミド(0.84 g, 4.7mmol)をスパチュラから少量ずつ加えた。反応容器を室温に戻して 1 時間攪拌した後、亜硫酸ナトリウム水溶液を加えてクエンチした。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、集めた有基層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、これをろ別して溶媒を減圧溜去した。得られた残渣をシリカゲルカラム（ヘキサン）に供して目的の化合物を黄色固体として得た。(1.23 g, 4.06mmol, 95%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.60(d, 8.4 Hz, 2H), 8.29(d, 8.8 Hz, 2H), 7.61-7.52(m, 4H), 3.61(t, 2H), 1.83-1.77(m, 2H), 164-1.54(m, 2H), 1.04(t, 3H) ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 136.4, 130.6, 130.5, 128.8, 126.8, 125.8, 124.9, 121.8, 33.7, 28.2, 23.5, 14.2

n-butyl-Dimer: Di-1,2-(9-anthryl)benzene

攪拌子、Y 字管、セプタムおよび窒素風船を備えた 200 mL ナス型フラスコに 9-ブロモ-10-n-ブチルアントラセン(3.3 g, 10mmol)を加え内部を窒素置換した。そこにシリンジを用いて無水 THF を 20 mL 加えた後、反応容器をドライアイスとエタノールを満たした冷浴で冷却した。そこにノルマルブチルリチウムの 1.6M ヘキサン溶液(6.9 mL, 11mmol)をシリンジからゆっくりと滴下した。滴下が完了した後は、同じ温度で 1 時間攪拌を続け、200 °Cで 2 時間、減圧乾燥した塩化亜鉛(1.6 g, 12mmol)を無水 THF (16 mL) に懸濁させた溶液をシリンジからゆっくりと加えた。更に 1 時間攪拌した後、1,2-ジヨード-ベンゼン(1.4 g, 0.4mmol)と Pd(PPh₃)₄ (1.2 g, 1.0mmol) を無水 THF 18 mL に懸濁させた溶液をシリンジから滴下して加えた。滴下後は冷浴から外して室温に戻した後、65 °Cに昇温して 12 時間攪拌した。室温まで放冷した後、水を加えて反応をクエンチし、ジエチルエーテルで 3 回抽出、層を集めて水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、これをろ別して溶媒を溜去した。得られた残渣をシリカゲルカラム(ジクロロメタン: ヘキサン = 1:9, v/v)に供して目的の化合物を黄色固体として得た 0.19 g, 0.29mmol, 26%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.84(d, 8.4 Hz, 4H), 7.81-7.64(m, 8H), 7.13(t, 4H), 6.91(t, 4H), 3.25(t, 4H), 1.45-1.39(m, 4H), 1.29-1.24(m, 6H), 0.89(t, 6H) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 140.7, 134.6, 134.3, 133.6, 129.7, 128.5, 128.4, 127.5, 124.3, 123.9, 123.5, 33.3, 27.5, 23.1, 14.2

n-butyl-Trimer: Tris-1,2,3-(9-anthryl)-5-tert-butylbenzene

攪拌子、Y字管、セプタムおよび窒素風船を備えた 200 mL なす型フラスコに 9-ブロモ-10-n-ブチルアントラセン (5.3 g, 16mmol)を加え内部を窒素置換した。そこにシリンジを用いて無水 THF を 30 mL 加えた後、反応容器をドライアイスとエタノールを満たした冷浴中で冷却した。そこにノルマルブチルリチウムの 1.6M ヘキサン溶液(11 mL, 18mmol)をシリンジからゆっくりと滴下した。滴下が完了した後は、同じ温度で 1 時間攪拌を続け、200 °Cで 2 時間、減圧乾燥した塩化亜鉛(2.6 g, 19mmol)を無水 THF 30 mL に懸濁させた溶液をシリンジからゆっくりと加えた。更に 1 時間攪拌した後、1,2,3-トリヨード-5-tert-ブチル-ベンゼン(1.6 g, 3.2mmol)と Pd(PPh₃)₄ (1.9 g, 1.6mmol) を無水 THF 40 mL に懸濁させた溶液をシリンジから加えた。滴下後は冷浴から外して室温に戻した後、65 °Cに昇温して 72 時間攪拌した。室温まで放冷した後、水を加えて反応をクエンチし、ジエチルエーテルで 3 回抽出、有機層を集めて水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、これをろ別して溶媒を溜去した。得られた残渣をシリカゲルカラム(ジクロロメタン: ヘキサン = 1:9, v/v)に供して目的の化合物を黄色固体として得た(収率 1 %未満)。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13(d, 9.0 Hz, 4H), 8.06(s, 2H), 7.92(d, 8.5 Hz, 6H), 7.86(s, 2H), 7.54(d, 8.5 Hz, 2H), 7.28(s, 1H), 7.13-7.03(m, 10H), 6.75(t, 2H), 6.46(t, 2H), 1.62(s, 9H)

第三章：標的化合物の物性

3-1:X線結晶構造解析

初めに固体物性を調査するためにX線結晶構造解析を行った。クロロホルム/メタノール混合溶液中から測定に適した**3a**の黄色結晶を得た。X線結晶構造解析から、アントラセン骨格の増加により9位の炭素間距離は短くなっていた。アントラセン骨格が2枚の**2**と比較すると、わずかではあるが距離の減少が見られよりアントラセン骨格がより密集した構造となっていた。また、アントラセン骨格と中央のPh基の間のねじれ角は**2**よりも増加し、アントラセンとベンゼンが直交していた(図.3-1-1)。

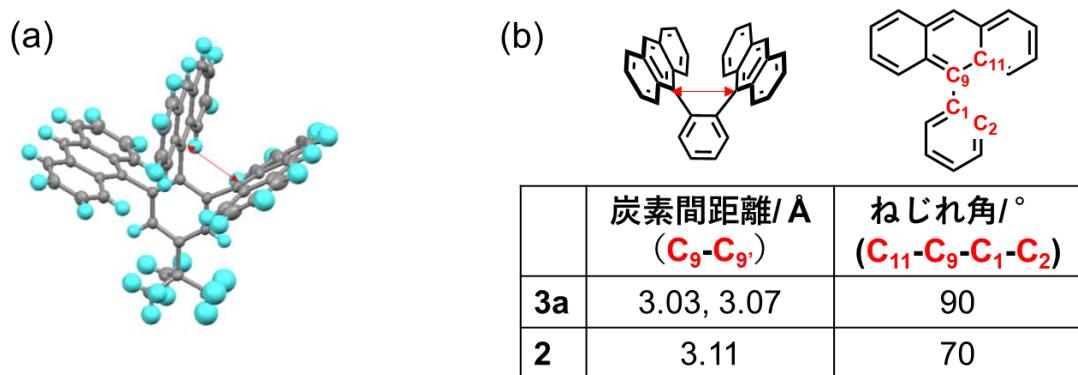


図. 3-1-1. **3a** の結晶構造(a)と構造パラメータ(b)

3a の結晶データ

monoclinic, Space group = C 2/m, Z = 8, $a = 25.1944(13)$ Å, $b = 15.5671(7)$ Å, $c = 20.5041(10)$ Å
 $\beta = 99.004(7)$ °, $V = 7942.69$ Å³, R-factor = 5.84%, Measurement temperature T=150 K

結晶中のパッキング構造に着目すると、**3a**ではアントラセン間でπ-πおよびCH-πの相互作用が存在することが分かる。(図.3-1-2)。一方、**2**ではCH-πの相互作用はアントラセン間とアントラセン-ベンゼン間にも存在している。**2**では後者の方が有利に働いており、ねじれ角の違いはパッキング構造の違いによるものと判断した。量子化学計算(ωB97X-D/6-31G**)を用いて真空中での再安定の構造を求めたところ、ねじれ角は無知間のアントラセン骨格を3枚有するモデルでは73.5°と71.7°となっていて、2枚のモデルでは74.4°となった。真空中でのモデルであるため、分子間の相互作用は考慮されない。結晶中で観測された90°のねじれ角はエネルギー的には不利となるが、分子間の相互作用を増やして獲得できる安定化のエネルギーの方が大きく、このような角度となったと考えられる。一方で、アントラセン骨格が2枚の化合物では計算値と結晶中でのねじれ角はほとんど一致しており、アントラセン骨格と中央Ph基とのCH-π相互作用が観察されていた。

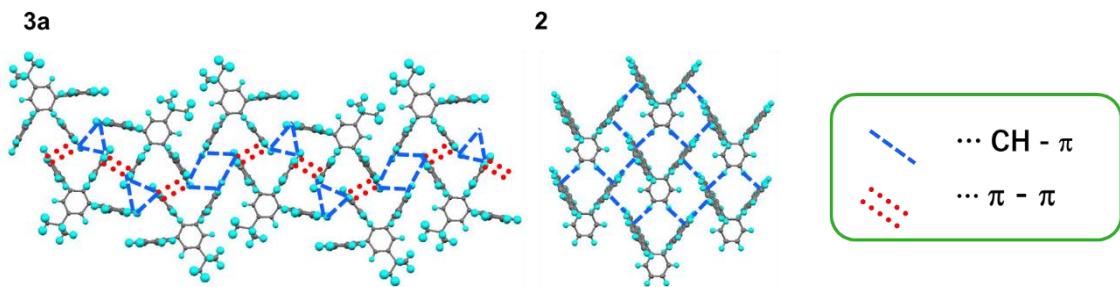


図. 3-1-2 パッキング構造と分子間相互作用の違い

ヘキサン溶液中から測定に適した **3b** の薄黄色結晶を得た。X 線結晶構造解析に基づくパッキング構造から置換基として導入しているため、アントラセン間のπ-π相互作用を阻害していることがわかり、**3a** における分子間のπ-πおよびCH-π相互作用は無置換のアントラセンを用いた場合の特徴と判断できるアントラセン間に相互作用が無いことからも、分子間のπ-πおよびCH-π相互作用は無置換のアントラセンを用いた場合の特徴と判断できる（図. 3-1-3）。

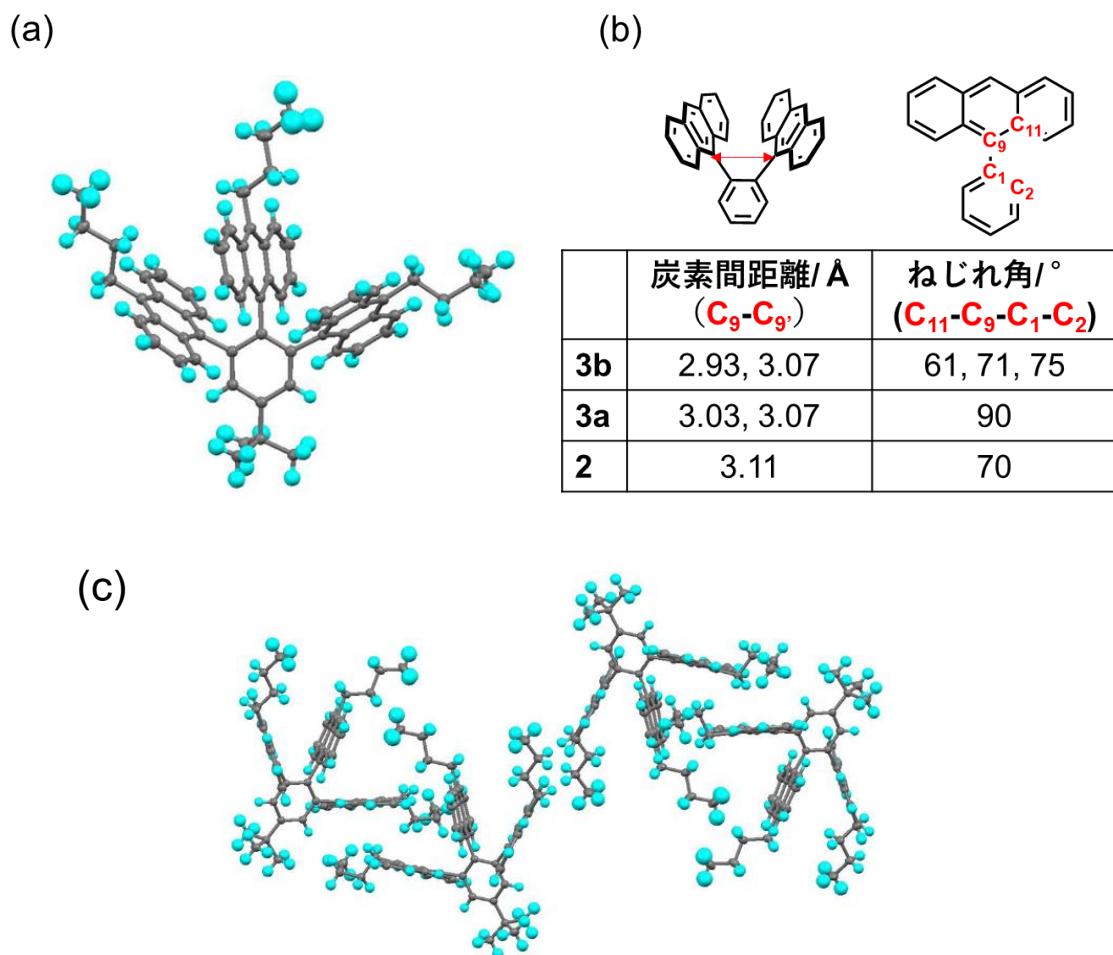


図. 3-1-3. **3b** の結晶構造(a) と構造パラメータ(b)、およびパッキング構造(c)

光異性体の X 線結晶構造解析には、測定に適した **3a'** の白色結晶を DMF 溶液中から作成し用いた。アントラセン骨格が 2 枚の **2** の光異性体と無置換のアントラセン 2 分子間の光異性体の結晶構造との比較を行ったところ、**2** の光異性体と同様にベンゼンと結合している 9 位の炭素間で無置換 (ref.) のものよりも長い結合を形成していた。これは、隣接する 4 員環の歪みを解消するために結合が伸長したと考えられる (図. 3-1-4)。測定に使用した光異性体 **3a'** の結晶の質が低いため厳密な結合長の比較は厳しいが、結合の長短に同様の傾向があり、**3a'**において 3 枚目のアントラセン骨格は、光異性化して結合を新たに形成した部分の構造に対して影響を与えていないと判断した。

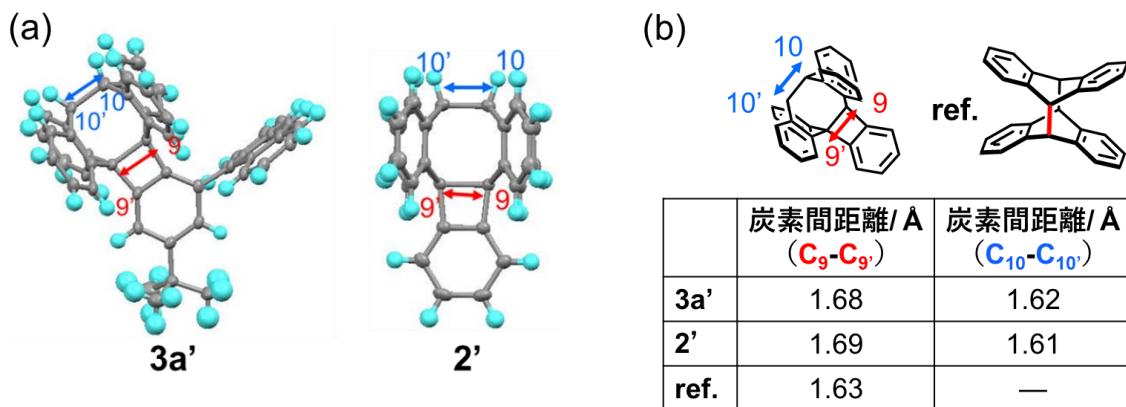


図. 3-1-4. 光異性体の結晶構造(a)と構造パラメータ(b)

3a'の結晶データ

triclinic, Space group = P-1, Z = 2, $a = 10.5719(14)$ Å, $b = 14.4590(19)$ Å, $c = 14.908(2)$ Å
 $\alpha = 113.92(8)$ °, $\beta = 90.01(6)$ °, $\gamma = 107.64(8)$ °, $V = 1965.25$ Å³, R-factor = 9.78%, Measurement temperature T=120 K

3-2: (溶液物性) 紫外・可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトル

紫外・可視吸収スペクトル (図. 3-2-1) では、相互作用可能なアントラセン骨格の増加によって、モル吸光係数は増大し、吸収波長が長波長シフトしていた。長波長シフトの大きさはアントラセン骨格が 1 枚から 2 枚に増加した時の方が 2 枚から 3 枚に増加した時よりも大きいことが分かった。一方で、**3a** の蛍光スペクトルでは、**2** のようなエキシマー発光に由来するブロードなピークの強度が弱く、450 nm よりも短波長のピークは **a** Ant-Ben=9-Phenylanthracene と形状がよく似ていた (図. 3-2-2)。測定を繰り返すと、スペクトルの形状が変化したことから、測定時の励起光で **3a** の一部が異性化していたと仮定し、**3a** を光異性化させて得られた異性体 **3a'** の測定を行い、その結果と比較することにした。

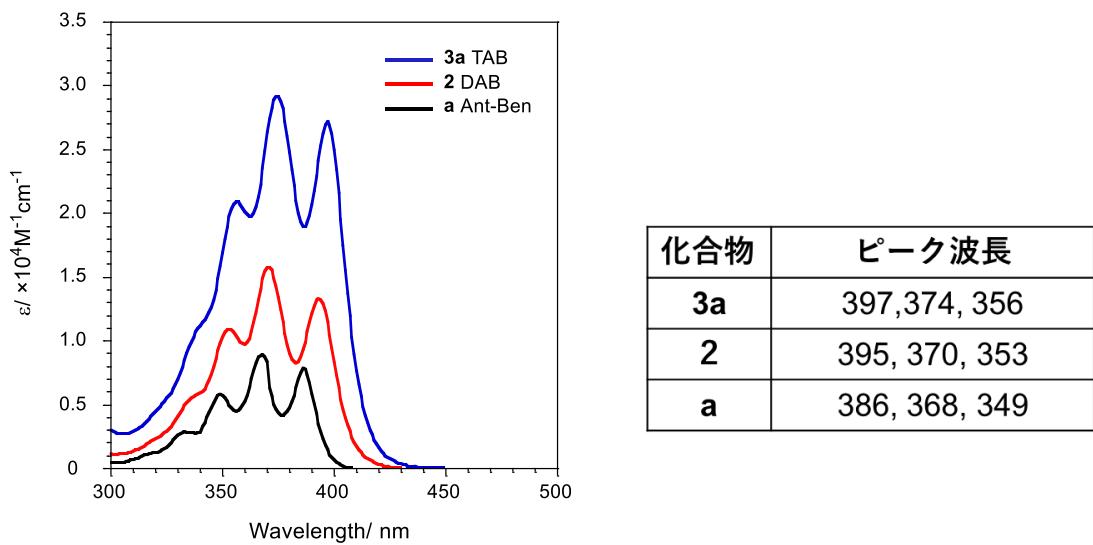


図. 3-2-1. 紫外・吸収スペクトル(DCM中、室温)とピーク波長

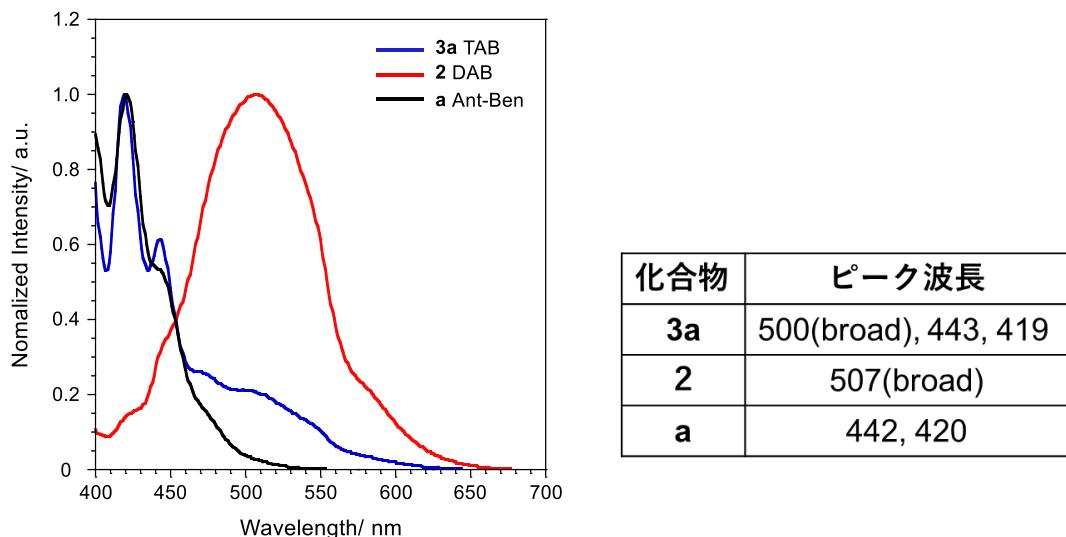


図. 3-2-2. 蛍光スペクトル(励起波長 390 nm、DCM 中、室温)とピーク波長

光異性体 **3a'**の紫外・可視吸収スペクトル(図. 3-2-3)は **3a**よりも短波長シフトしており、9-Phenylanthracene とほぼ同じであった。蛍光スペクトルは、450 nmよりも短波長のスペクトルの形状が **3a**とほとんど同じであり、**3a**のみで 500 nm 周辺にブロードなピークが観測された(図. 3-2-4)。このことから、**3a**の蛍光スペクトルは、励起光によって一部が異性化し、光異性化した **3a'**の蛍光と、残った **3a**のエキシマー発光の重ね合わせであると解釈できる。

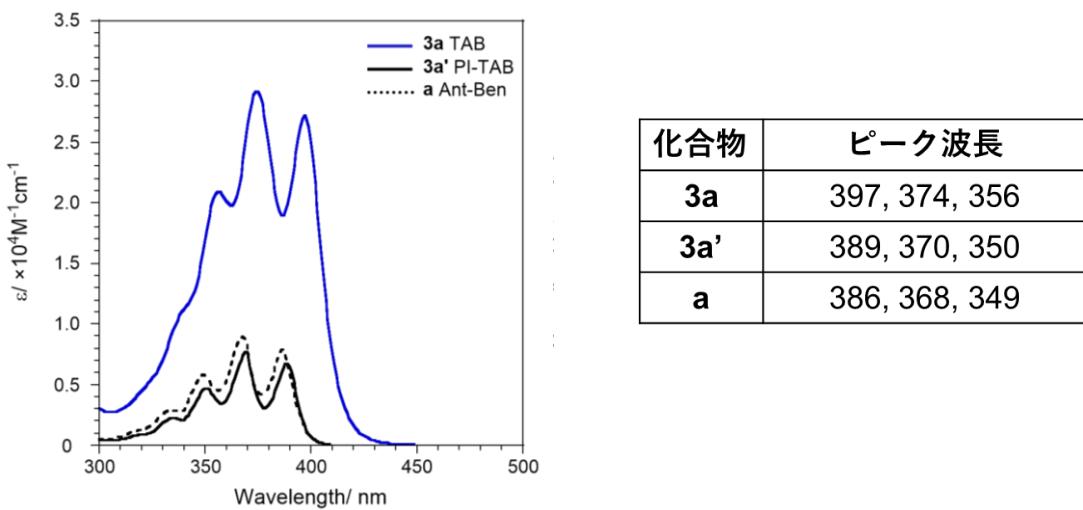


図. 3-2-3. 紫外・吸収スペクトル(DCM 中、室温)とピーク波長

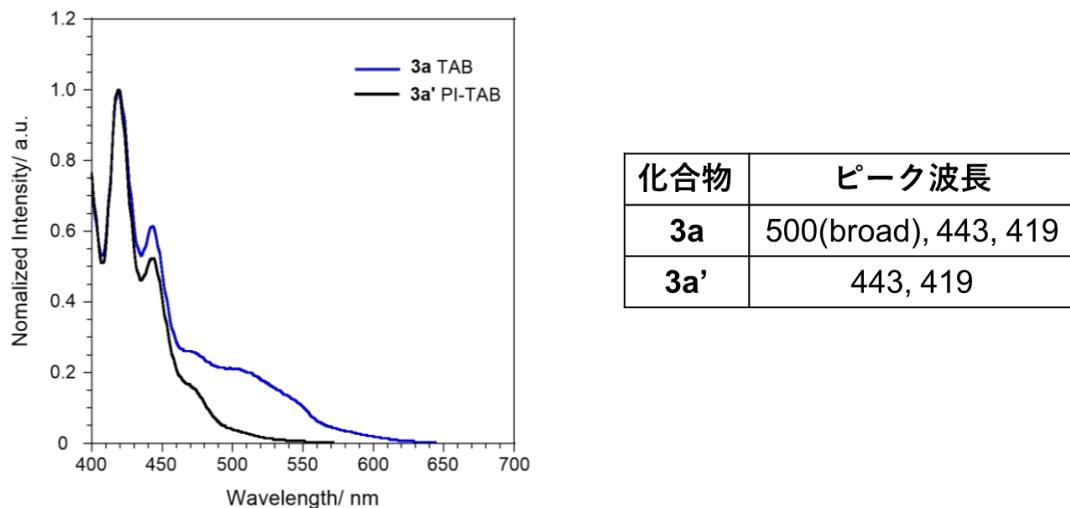


図. 3-2-4. 蛍光スペクトル (励起波長 390 nm、DCM 中、室温) とピーク波長

測定中に光異性化反応が進行することが確認された化合物に関して、繰り返し測定（励起光の照射）を行った際に、その蛍光スペクトルがどの様に変化するかを調べた（図. 3-2-5）。波長 390 nm の励起光を 5 回まで照射し、それぞれの回の蛍光スペクトルを重ねた。アントラセン骨格が 3 枚の **3a** では、長波長側（510 nm 周辺）のピークの強度が減少して短波長側のピークの強度が増加していた。これは、**3a** からのエキシマー発光が減少して光異性化により生じた **3a'** からの蛍光が増加することに対応している。一方でアントラセン骨格が 2 枚の **2** では長波長側（510 nm 周辺）のピークの強度が減少するのみで新たに強度が増加したピークは観察されなかった。これは光異性体 **2'** からは蛍光が出ないため、繰り返し測定を行うと蛍光を発する成分（**2**）が減少して蛍光強度も減少したことに対応している。加えて、いずれの化合物でも等発光点が観察されていた。測定に使用した励起

光の波長では光異性体から元の開環体に戻ることは無く、光異性化反応のみが進行し生じた光異性は変化していないと言える。

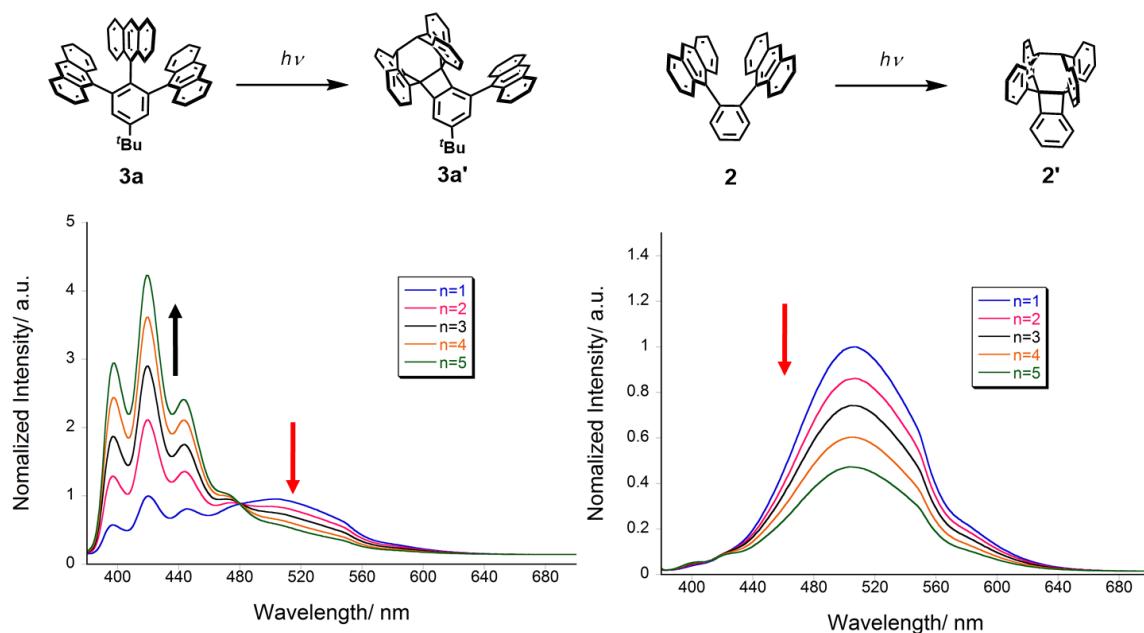


図.3-2-5. 光異性化反応と繰り返し測定した際の蛍光スペクトル
(n= 測定回数・励起波長 390 nm)

アントラセン骨格に置換基を導入した化合物 **3b** の紫外・可視吸収スペクトルはアントラセン骨格が無置換の **3a** と比較して長波長シフトしていた。これは電子供与性の *n*-ブチル（アルキル）基を導入したことで占有軌道のエネルギーが上昇したためであると判断した（図.3-2-6）。**3b** の蛍光スペクトルは、エキシマー発光によるブロードなピークが観察された。繰り返し測定を行ってもスペクトルの形状は大きく変化しなかったことからも置換基の導入によって異性化が抑制されたと判断できる（図.3-2-7）。

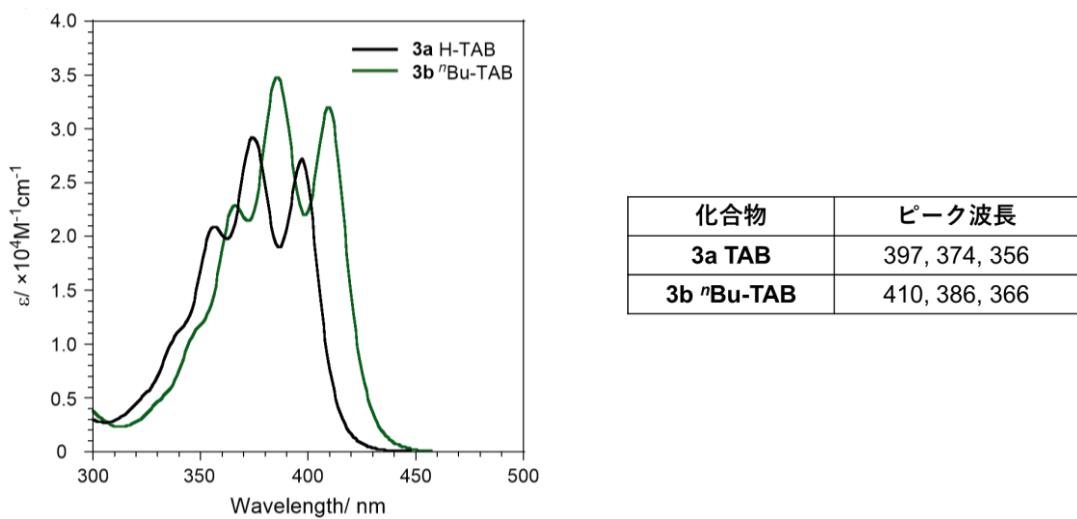


図. 3-2-6. 紫外・吸収スペクトル(DCM 中、室温)とピーク波長

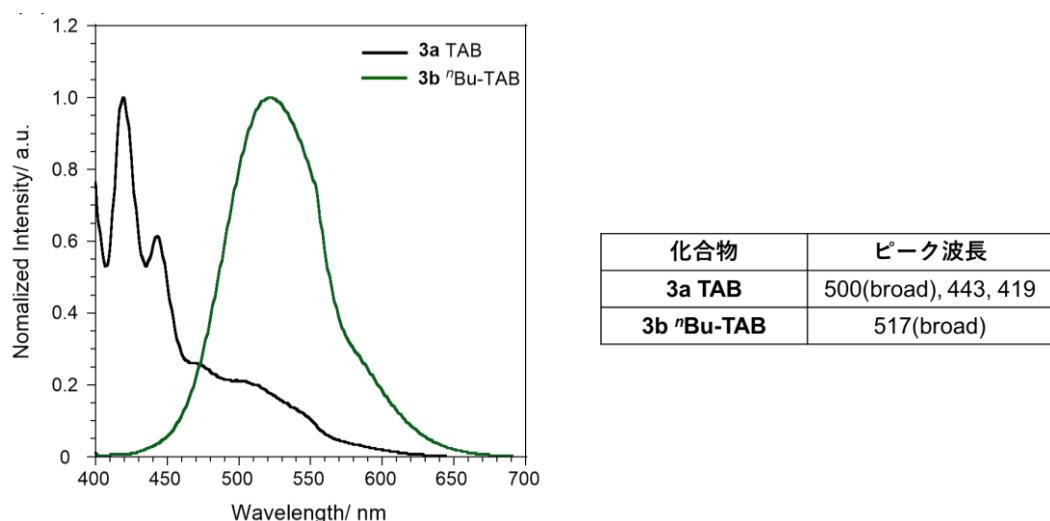


図. 3-2-7. 蛍光スペクトル (励起波長 390 nm、DCM 中、室温)

アントラセン骨格に置換基を導入した化合物の分子軌道

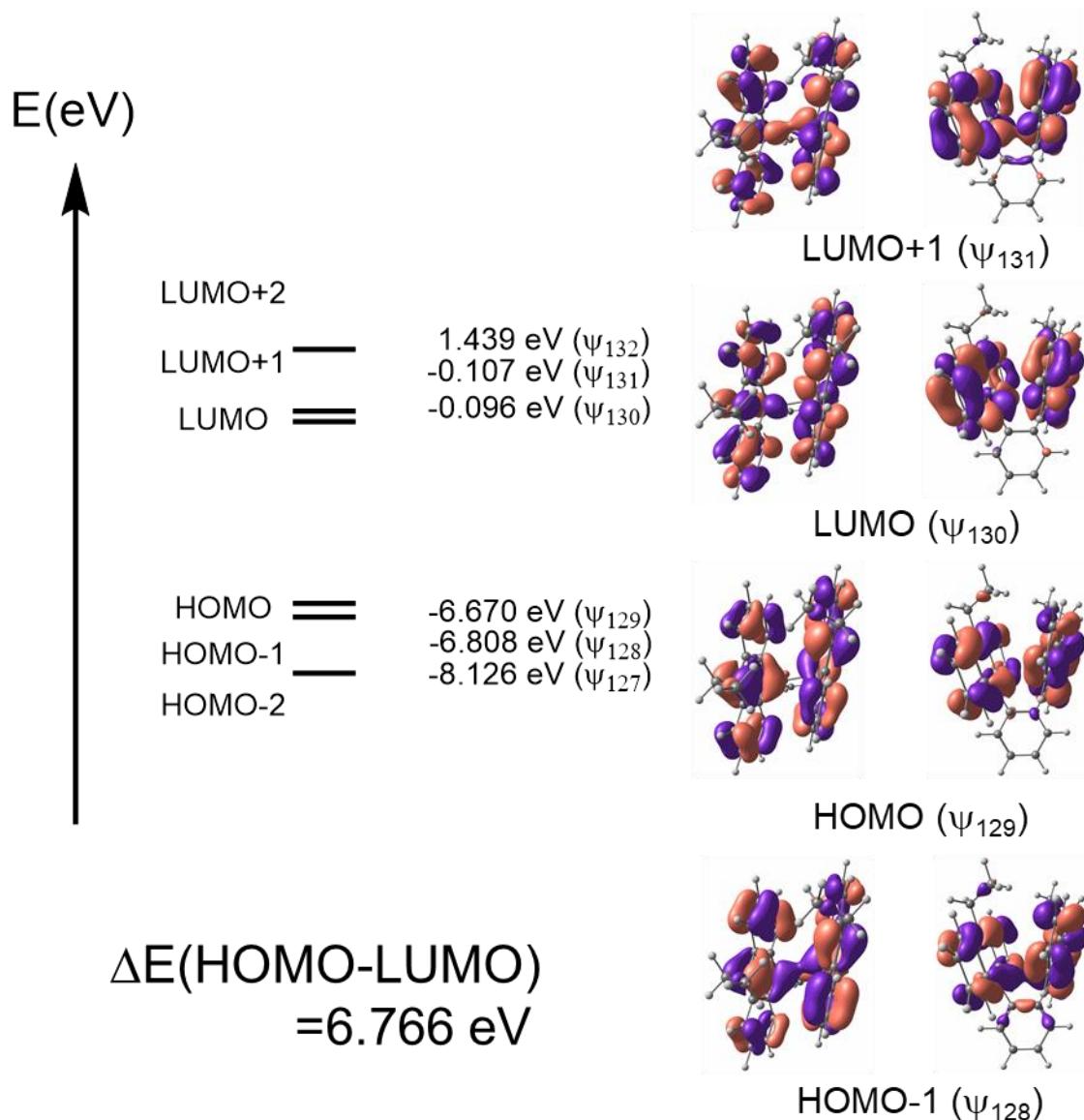


図. 3-2-8. Et-DAB の分子軌道 ($\omega\text{B97X-D}/6-31\text{G}^{**}$)

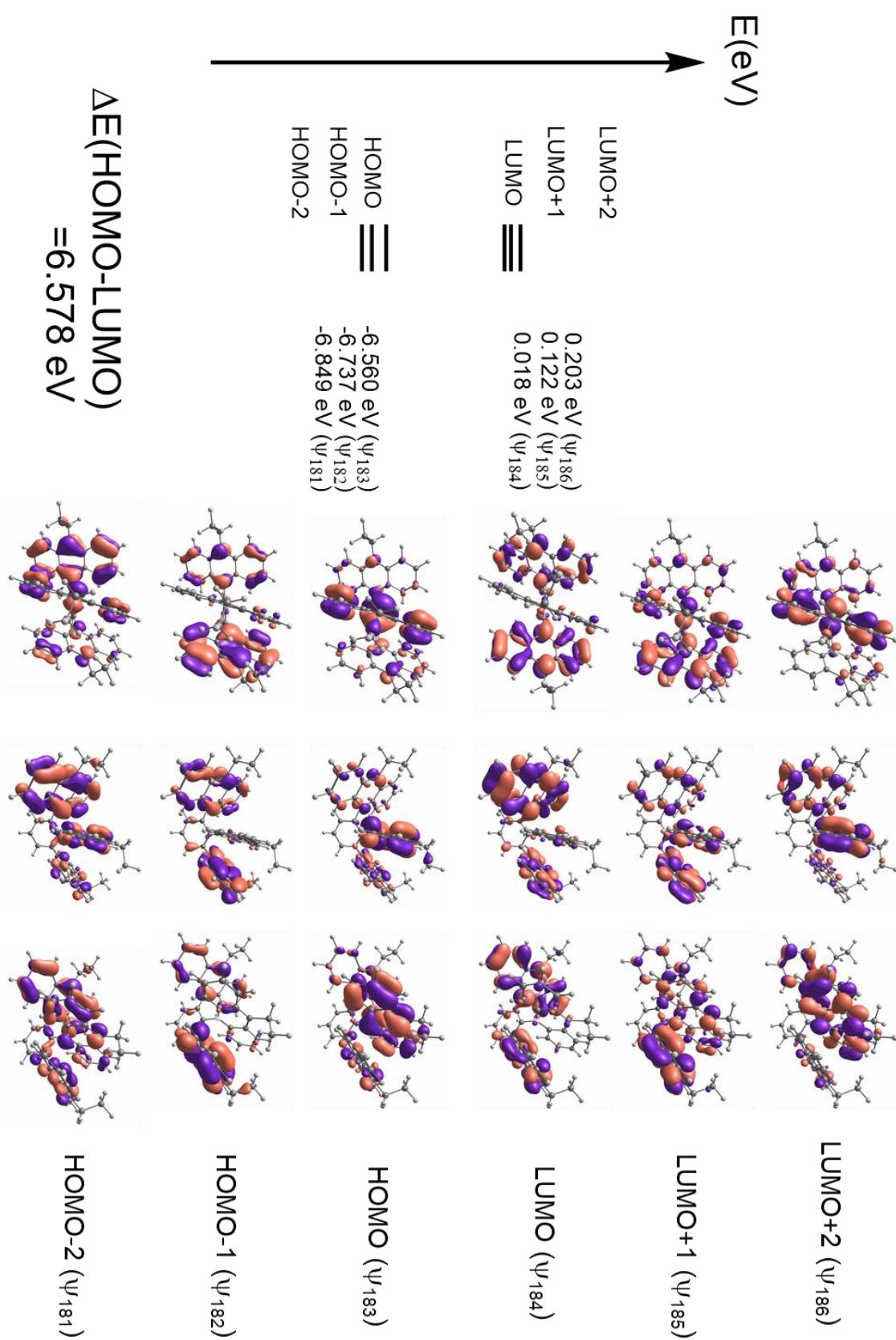


図. 3-2-9. Et-TAB の分子軌道 (ω B97X-D/6-31G**)

続いて、置換様式の違いと吸発光挙動について調べるために測定時に光異性化の心配がない、アントラセン骨格に置換基を導入した化合物を用いて参考化合物（1 置換体 **1b** メタ 2 置換体 **2c**）との吸発光挙動の比較を行った（図. 3-2-10）。**1b** と **2c** の吸収スペクトルは、ほとんど同じ位置に吸収ピークが観測され、オルト 2 置換の **2b** ではこれらよりも長波長側にシフトしている。また、**2b** の蛍光スペクトルでは、分子内で近接したアントラセン間でのエキシマー形成に起因して、ストークスシフトの大きくブロードなスペクトルが観測されたが、**1b**、**2c** ともにストークスシフトの小さい吸収スペクトルのミラーイメージとなる蛍光スペクトルが観察された。このように、メタ 2 置換では、アントラセン骨格間の相互作用は存在せず、独立したものとして振る舞うことが分かる。吸収スペクトルの長波長シフトやエキシマー発光は、分子内の隣接する 2 つのアントラセン骨格に起因した特徴と言える。

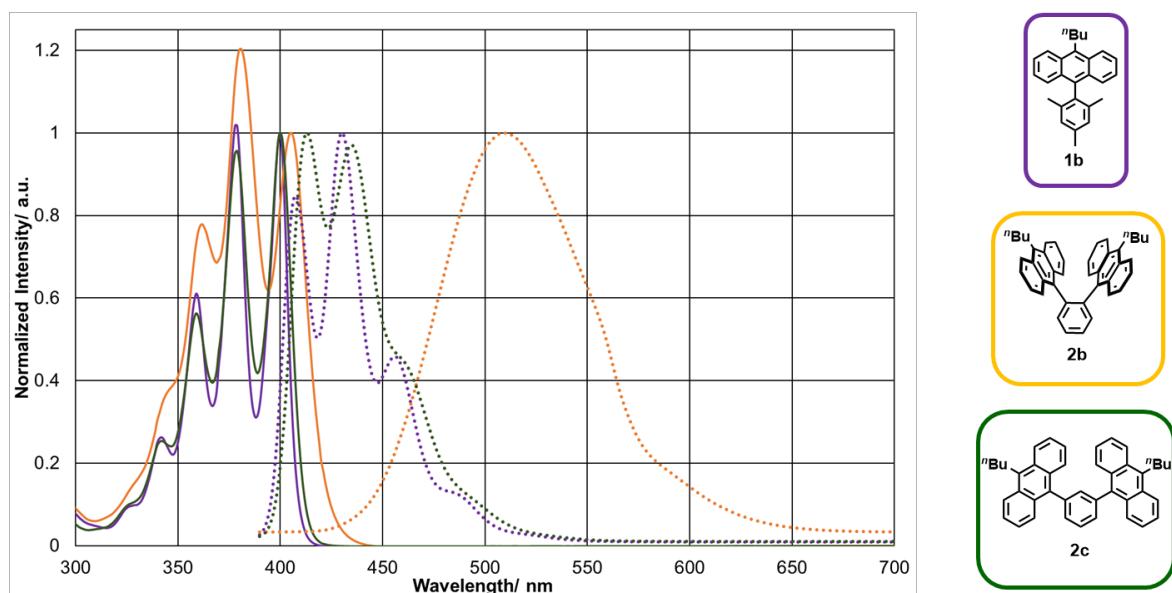


図. 3-2-10. 蛍光スペクトル（励起波長 390 nm、DCM 中、室温）

表. 3-2-1. 各サンプルの吸収・発光ピーク

サンプル	吸収ピーク (棒線)/ nm	発光ピーク (dash line)/ nm
1	400 378 359	408 430 456
2b (o-DAB)	405 381 362	508
2c (m-DAB)	400 379 359	413 435

3-3：（溶液物性）電気化学測定

溶液中での電気化学測定として、アントラセン骨格が無置換の化合物の酸化還元挙動を調べるために初めにサイクルボルタンメトリー測定を行った。アントラセン骨格が3枚の $\mathbf{3a}$ について第一波目で折り返したところ、可逆な酸化還元波が観測された（図.3-3-1の左）。これは1電子酸化によるラジカルカチオン種の生成と還元に対応しており、その酸化電位は $E^{1/2}=0.62\text{ V}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ であった。アントラセン骨格が1枚の9-Phenylanthraceneでは、 $E^{1/2}=0.80\text{ V}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ アントラセン骨格が2枚の $\mathbf{2}$ では $E^{1/2}=0.68\text{ V}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ であったことから、 $\mathbf{3a}$ がより低電位で酸化されていることが分かる。酸化電位の減少の程度を比較すると、アントラセン骨格が1枚から2枚に変化した時は $0.12\text{ V}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ 低下したのに対して、2枚から3枚の場合では $0.06\text{ V}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ 低下したのみであり、低下の程度は1枚から2枚に変化した時の方が大きい。一方で、より高電位まで掃引するすると、非可逆なピークが観測されたため、高酸化種は安定性に乏しいと考えられる（図.3-3-1の右）

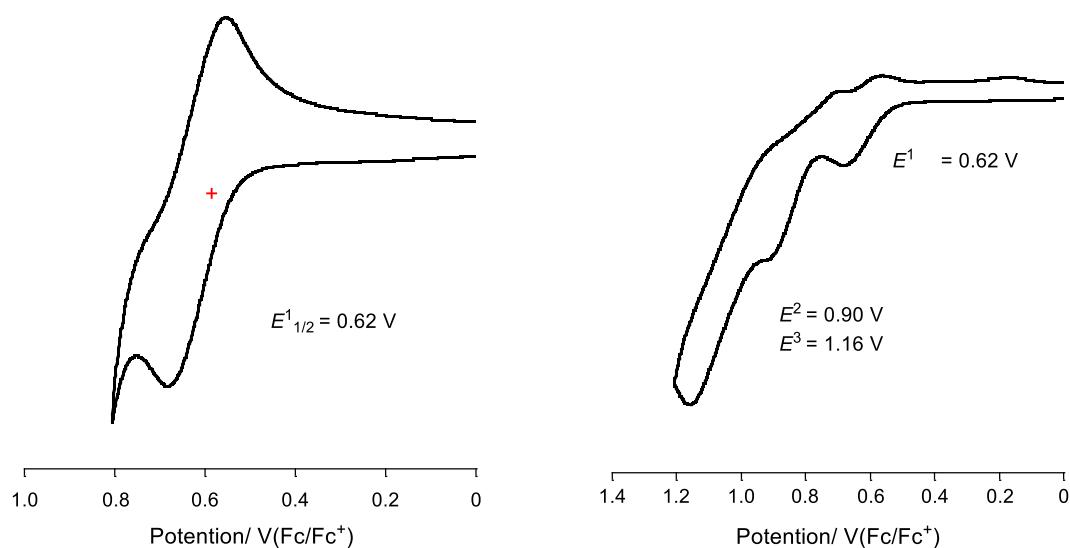


図.3-3-1. 第一酸化波で折り返した $\mathbf{3a}$ のボルタモグラム（左）

高電位まで掃引した際の $\mathbf{3a}$ のボルタモグラム（右）

置換基を導入した化合物の電気化学測定

置換基導入により酸化種の安定化が期待できる。まずは、酸化電位を比較するために微分パルスボルタンメトリー（DPV）測定をアントラセン骨格に置換基を導入した化合物を用いて行った（図.3-3-2）。電位を高電位側に掃引すると、アントラセン骨格の枚数に応じて酸化ピークが観測された。基本的にアントラセン骨格の増加に伴い、酸化電位は低電位側にシフトしていた。アントラセンが1枚から2枚に増加すると、最初のピークは大きく

低電位側にシフトしたが、2枚から3枚に増加した場合にはあまり変化がなかった。
2b の二つ目のピークは、2つのアントラセン骨格が酸化されるため、オンサイトクーロン反発により **1b** よりも高電位に観測される。一方で、**3b** の2つ目のピークは **1b** とほとんど同じ電位で観測された。このことから、**3b** ではアントラセンの増加によって **2b** と比較してオンサイトクーロン反発が緩和されたといえる。更に **3b** の3つ目のピークはより高電位側に観測され、3つのアントラセンが全て酸化されるためオンサイトクーロン反発が増大していると判断される。

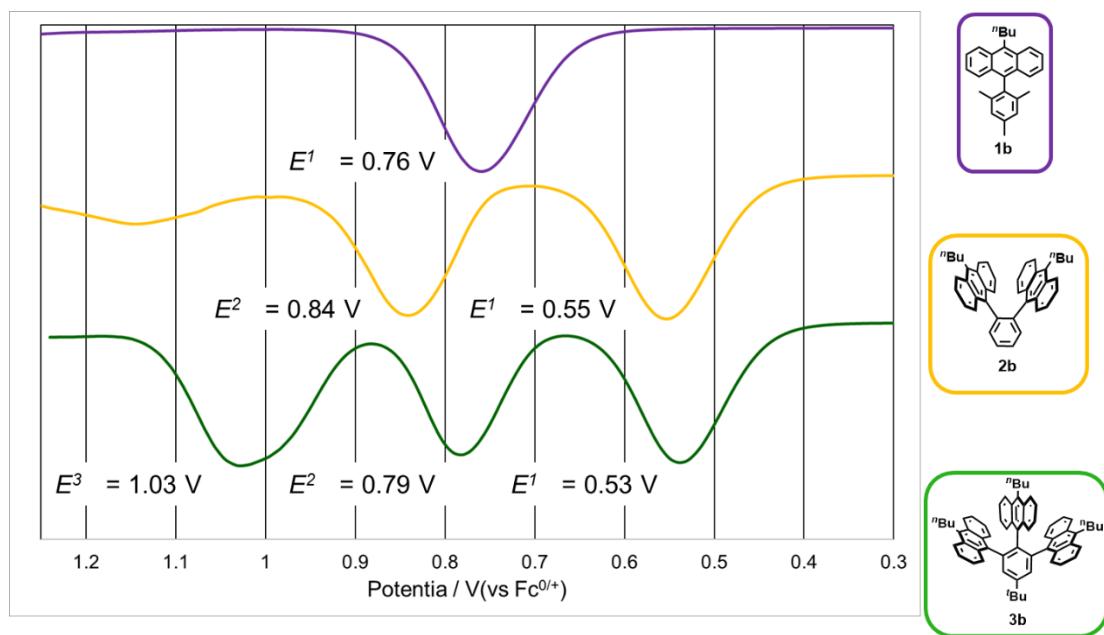


図. 3-3-2.高電位まで掃引した際のボルタモグラム

(推定される酸化種と電位)

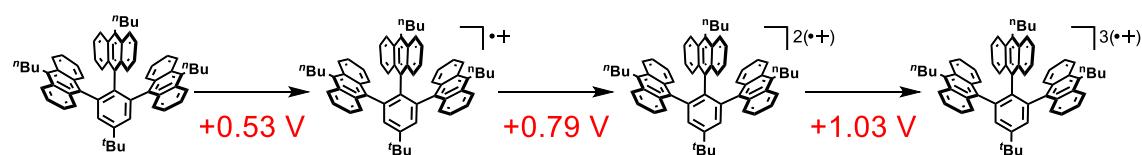


図. 3-3-3.推定される酸化種と酸化電位

酸化還元挙動（主に酸化種の安定性）

アントラセン骨格に置換基を導入した化合物の酸化還元挙動を精査するためにサイクリックボルタノメトリー測定を行った。高電位側に掃引した後、低電位側に掃引しなおすことで電極付近で酸化還元反応を起こすことが可能であり、発生した酸化種の安定性や酸化還元に伴う化合物の構造変化に関する情報を得ることが出来る。アントラセン骨格に置換基を導入した化合物、特に **3b** ではアントラセン骨格が無置換の化合物と比較して高電位側に掃引しても可逆なピークが観測された。これより、アントラセン骨格への置換基の導入によって高次の酸化種の安定性が向上したと判断した。また、酸化電位もアルキル鎖の導入によって低電位側にシフトしていく、市販の酸化剤を用いた化学的な酸化によって酸化種の発生が期待できるといえる。

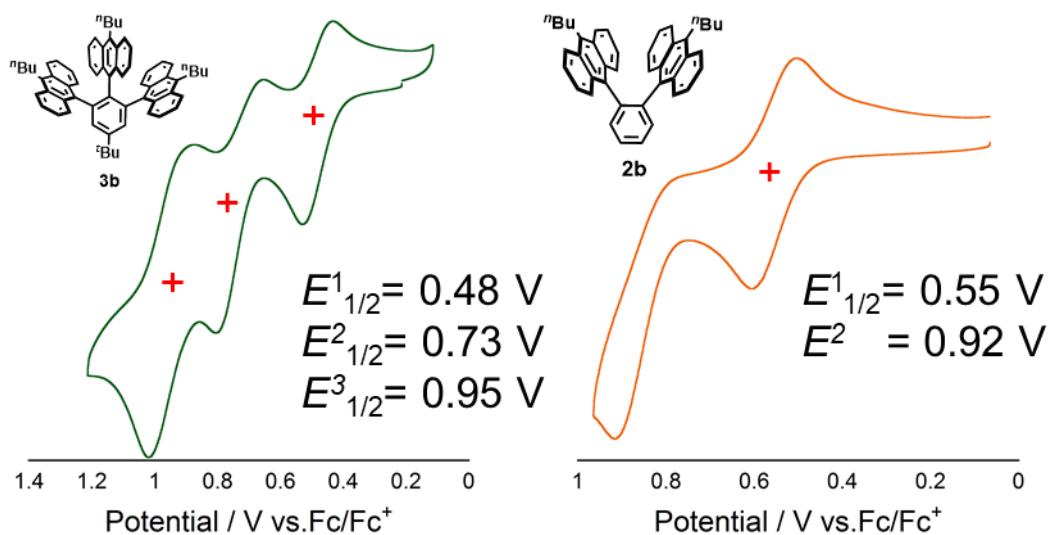


図. 3-3-4. アントラセン骨格に置換基を導入した化合物のボルタモグラム

3-4：酸化種の電子状態

酸化種の安定性の向上と酸化電位の低下が確認された、アントラセン骨格に置換基を導入した化合物から誘導した酸化種を用いて、アントラセン骨格間の電子移動を始めとする酸化種の電子状態について調査することとした。アントラセン骨格が 2 枚の **2** では 1 電子酸化によってラジカルカチオン種が発生する。このラジカルカチオン種では、2 つのアントラセン骨格では異なる酸化状態（価数）を取る混合原子価状態にあり、カウンターイオンの移動を伴いながら電荷が移動している¹（スピルと電荷の非局在化）。アントラセン骨格に置換基を導入した **2b** でも、酸化剤に五塩化アンチモン（SbCl₅）を作用させて溶液の

吸収スペクトルを測定（酸化滴定）すると、**2**と同様に 750 nm 付近と 1800~3000 nm（近赤外領域）のピーク強度が増大した（図. 3-4-1）。こちらの近赤外領域の吸収体はスピンと電荷の非局在化に特徴的なものであり、アントラセン骨格が 1 枚の場合では酸化剤を加えても観察されない。一方で、**2b** と **3b** では酸化剤を加えても両者のスペクトルの形状に大きな違いが見られず、吸収スペクトルからは新たな情報は得られなかった（図. 3-4-2）。

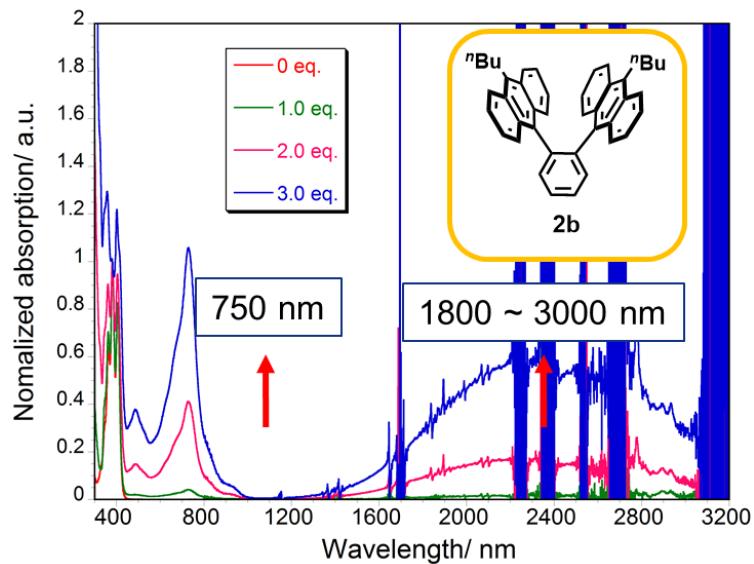


図. 3-4-1. **2b** を酸化的滴定した際の溶液の吸収スペクトル

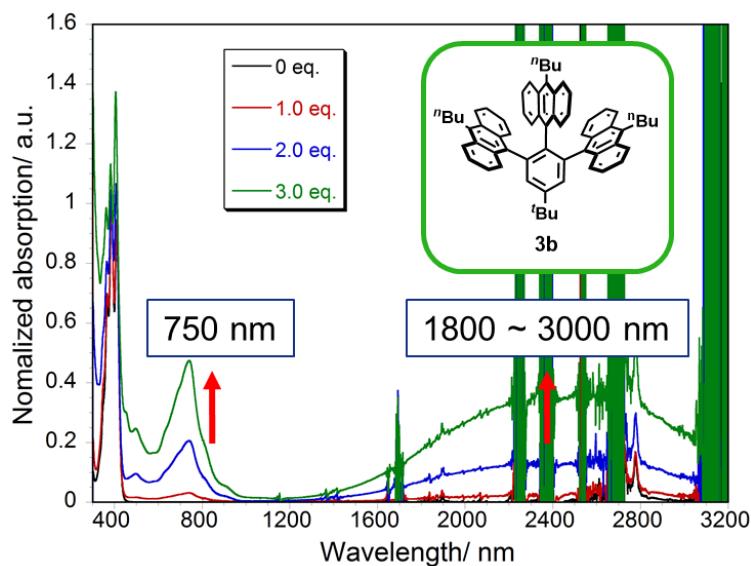


図. 3-4-2. **3b** を酸化的滴定した際の溶液の吸収スペクトル

また、1電子酸化種の発生が確認された **3b** の溶液に更に酸化剤を加えると、750 nm と近赤外領域の吸収ピークが減少して新たに 1000 nm 周辺のピーク強度が増大した（図. 3-4-3）。**3b** の第二酸化電位と使用した酸化剤（五塩化アンチモン）の酸化電位を鑑みると、2電子酸化種の発生に対応していると考えられ、アントラセン骨格の増加に伴い酸化電位が低下し、酸化剤を用いた化学的な酸化によっても新たな酸化種へのアクセスが可能になったと言える（**2b** の酸化電位は酸化剤のそれよりも高く、過剰に酸化剤を加えてもスペクトルの変化は観察されなかった）。

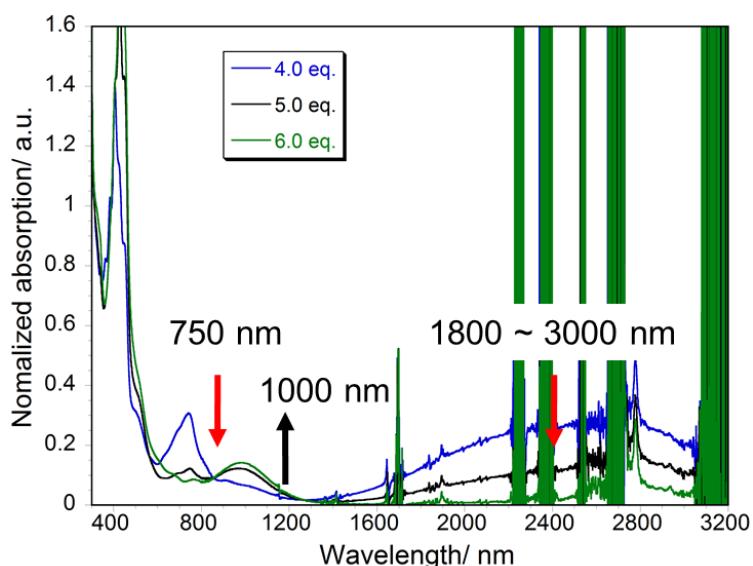


図. 3-4-3. **3b** に更に酸化剤を加えた際の溶液の吸収スペクトル

ESR (電子スピン共鳴) 測定

更なる詳細な電子状態の調査のために ESR (電子スピン共鳴) 測定を行った。各化合物の塩化メチレン溶液に酸化剤の五塩化アンチモンを 0.75 当量加えた後、ESR 測定を行った（過剰酸化を防ぐために 0.5 電子当量の酸化剤を加えた。また、**1b** は酸化電位が比較的に高く過剰量の酸化剤を要した）。測定溶液は全て ESR 活性であり、加えた酸化剤の等量と化合物の酸化電位からラジカルカチオン種の発生に対応するものと判断した（図. 3-4-4）。すべてのラジカルカチオン種の ESR スペクトルはブロードあり、シミュレーションを用いた解析が不可能であった。ブロード化の原因として化合物中の非等価なプロトンの数の増加が挙げられる。シミュレーションによるスピニ密度の算出などが出来ないことから、定性的ではあるが、スペクトルのピーク間の幅を比較することにした（図. 3-4-5）。スピニと電荷がユニット全体に非局在化しているとして、参照化合物である 1 枚体 (**1b**)

の測定値（線幅）を用いて算出した。既報²の計算式に従い、各ユニット全体にスピンと電荷が非局在化する仮定の下、ユニット数が N 個の場合、ピーク間の線幅の値 (ΔH_{pp}) は $N^{-1/2}$ と参照化合物の 1 枚体測の線幅 ($\Delta H_{pp,N=1}$) の積として求めることが出来る。**1b** では測定値を用いているため理論値と同じになるが、**2b** の理論値は 0.57 mT、**3b** の理論値は 0.47 mT となる。測定値と比較すると **2b** では理論値と近しい値であったのに対して、**3b** では **1b** よりも線幅は減少しているが理論値よりも大きな値になった。**2b** では酸化滴定などの結果から 2 つのアントラセン骨格全体にスピンと電荷が非局在化していると判断できるが、**3b** では 3 つのアントラセン骨格全体ではなく、2 つのアントラセン骨格の間での非局在化を示唆するものと判断した。**3b** に関しては、追加で温度可変（低温）ESR 測定を行ったが、室温から-250Kまで温度を下げてもスペクトルのピーク間の幅に大きな変化が無く、低温側では電子状態の変化は無かったと判断した（図. 3-4-6）。

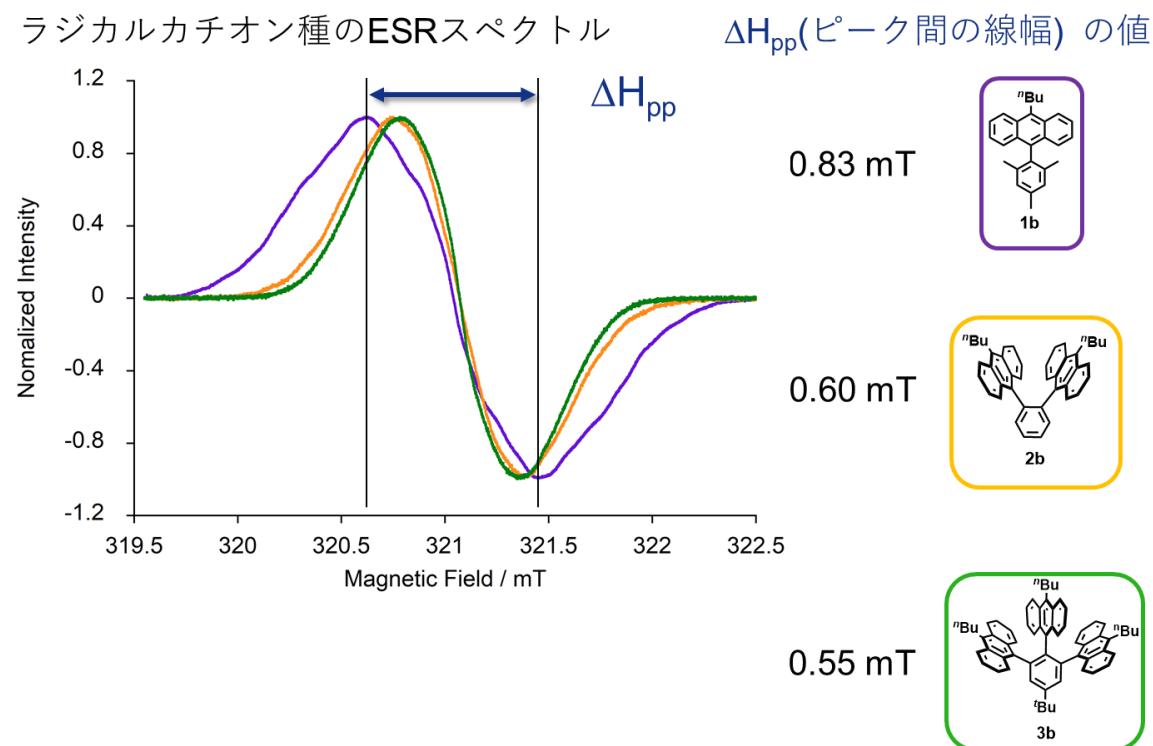


図. 3-4-4. 1 電子酸化種の ESR スペクトルとピーク間の線幅 (ΔH_{pp})

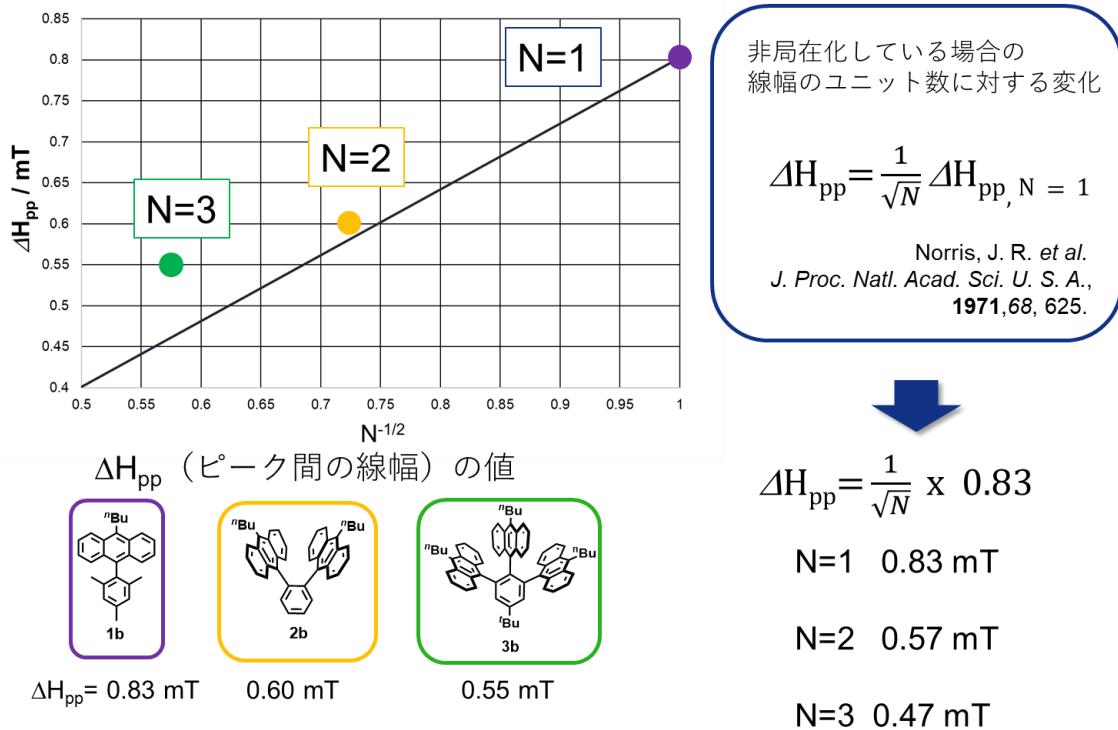


図. 3-4-5. 1 電子酸化種の ESR スペクトルのピーク間の線幅の比較

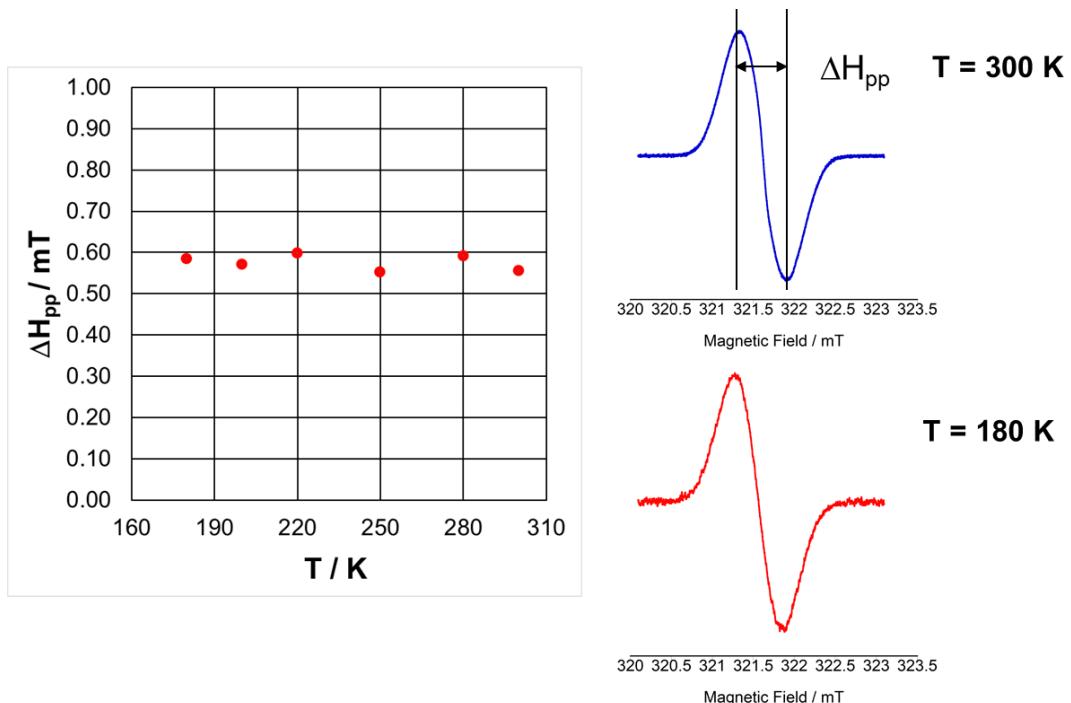
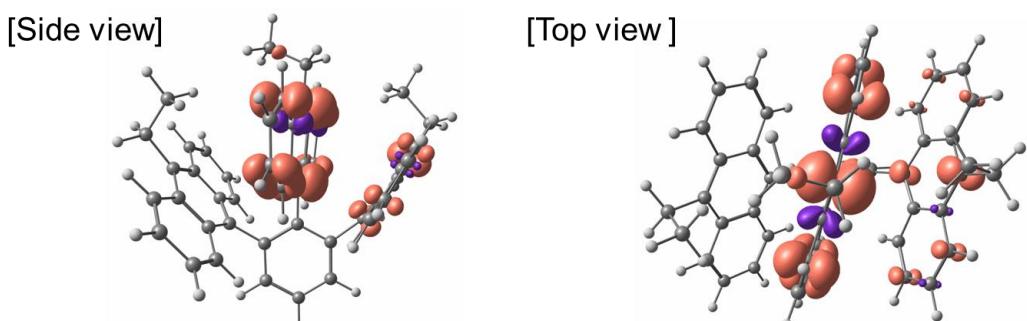


図. 3-4-6. 低温で測定した 3b の ESR スペクトルのピーク間の線幅の変化

電子状態の考察

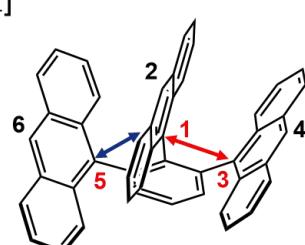
1電子酸化種の電子状態（スピント電荷の非局在化の程度）について、測定と量子化学計算の結果を合わせて考察する。吸収スペクトル測定（酸化滴定）では **3b** でも近赤外領域の吸収帯が観測されたが **2b** と同様の領域であり、新たな吸収ピークは無かった。ESRスペクトル測定では、ピーク間の線幅はアントラセン骨格が1枚の **1b** よりも減少していたが、理論から期待される値よりも大きく、**2b** と近い値を取っていた。これより、測定の結果からは2枚のアントラセン骨格の間でスピント電荷が非局在化しているが、3枚のアントラセン骨格全体で非局在化しているとは言えない。加えて量子化学計算から推定したスピント密度分布をみると、**3b'**（計算の簡略化のためにエチル基に変更した）ではスピント密度は2枚のアントラセン間に広がり、中央のアントラセン骨格に集中して分布している（図. 3-4-6）。各アントラセン骨格の対称性を考慮すると、**2b'**のようにアントラセン骨格が2枚の場合は、これらが等価であるのに対して、アントラセン骨格が3枚の場合では中央と両サイドで対称性が異なる。このため、2枚のアントラセン骨格の間での非局在化を認めながらも中央のアントラセン骨格に重みを持った分布となっていると考えた。放射状にアントラセン骨格を配置した場合には対称性の影響を受けてスピント電荷がアントラセン骨格全体に広がらなかつたと言える。

スピント密度分布図 (U_ωB97X-D/6-31G^{**})



[アントラセン骨格の炭素上のスピント密度]

原子	スピント密度	原子	スピント密度
C1	0.244	C4	0.081
C2	0.320	C5	0.004
C3	0.045	C6	0.017

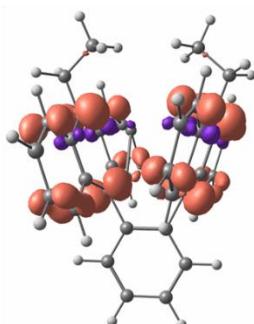


炭素間の距離 C1-C3 = 2.763 Å , C1-C5= 2.895 Å
ねじれ角 (Ant-Ph) C1Ant=74.13° , C3Ant=79.32° , C5Ant=70.03°

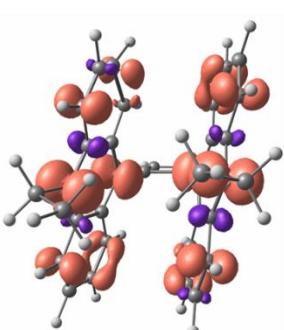
図. 3-4-6. **3b'**のスピント密度分布と構造パラメータ

スピン密度分布図(U₀B97X-D/6-31G**)

[Side view]

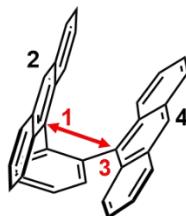


[Top view]



[アントラセン骨格の炭素上のスピン密度]

原子	スピン密度	原子	スピン密度
C1	0.150	C4	0.195
C2	0.195		
C3	0.150		



炭素間の距離 C1-C3 = 2.784 Å
ねじれ角 (Ant-Ph) Ant=71.48

図. 3-4-7. 2b'(アルキル基をエチル基に変更)のスピン密度分布と構造パラメータ

3-5 : まとめ

ここまで標的化合物の諸物性について述べた。アントラセン骨格の増加に伴う物性の変化は、固体状態ではアントラセン骨格の枚数や置換基の有無により分子間の相互作用（パッキング構造）が変化し単分子の構造にも影響を与えると分かった。一方で、溶液状態ではアントラセン骨格の増加に伴う物性の変化は鈍化し、1枚から2枚に増加した際に顕著であると言える。放射状にアントラセン骨格を配置した際に、各骨格の対称性に起因して変化が鈍化した可能性もあるが、電気化学測定の結果からは増加に伴い、オンサイトクーロン反発を軽減して1分子内に収容可能な電荷の量を増やす見込みもある。

3-6:参考文献

- (1) Nishiuchi, T.; Uno, S. Y.; Hirao, Y.; Kubo, T. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2106–2112.
- (2) Norris, J. R.; Uphaus, R. A.; Grespi, H L.; Katz, J. *J. Proc.Natl.Acad.Sci.* **1971**, *68*, 625–628.

謝辞

本研究は、大阪大学大学院理学研究科化学専攻構造有機化学研究室(久保研究室)において久保孝史教授のもとで行いました。学位論文を作成するにあたり大変お世話になりました以下の方々に心より御礼申し上げます。

本研究を行うに当たり、常に温かいご指導と叱咤激励のお言葉を頂きました久保教授に深く感謝いたします。実験操作や測定装置の使い方を含め、直接のご指導と助言を頂きました西内智彦博士に深く感謝いたします。また多くの有益かつ適切な助言を賜りました平尾泰一博士に深く感謝いたします。

種々の物性測定を快く引き受けて下さり、その都度適切なご助言を賜りました大阪大学理学部NMR 室の稻角直也氏、戸所泰人氏、質量実験室の伊藤彰厚氏、元素分析室の平井智美氏、飯島憲一氏、実験に必要なガラス器具を作製して頂きました大阪大学工作センター硝子工作室の皆様に深く感謝申し上げます。

日々の生活において常に温かく接してくださいました研究室の諸先輩方、後輩の皆様に深く感謝申し上げます。

最後に、長きにわたって勉学の機会を与えてくださいり、精神的ならびに経済的にいつも支えてくださった両親に心より感謝申し上げます。

2022 年 3 月